DAS FARBGEBENDE PRINZIP DER INDIGO-VERKNÜPFUNGSISOMEREN — EINE ERWEITERUNG DES INDIGOGRUNDCHROMOPHOR-BEGRIFFS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Eike Wille
aus Bitterfeld

Göttingen 1974

DAS FARBGEBENDE PRINZIP DER INDIGO-VERKNÜPFUNGSISOMEREN — EINE ERWEITERUNG DES INDIGOGRUNDCHROMOPHOR-BEGRIFFS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Eike Wille
aus Bitterfeld

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. W. Lüttke

Korreferent: Professor Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.1974

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Lüttke, danke ich herzlich für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit und für sein stetes, persönliches Interesse am Fortgang der Untersuchungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0011

für

P E T R A

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Einleitung und Problemstellung	1
1.	Theoretischer Teil	6
1.1	Das Farbproblem der Indigo-Verknüpfungs-isomeren	6
1.2	PPP-Rechnungen an den Isomeren (4) bis (9) und einigen ihrer formalen "Abbauprodukte"	8
1.3	PPP-Rechnungen an den aufgetrennten Pyrrol-indigo-Isomeren	12
1.4	Zur Deutung der Farbunterschiede der Pyrrol-indigo-Isomeren	16
1.5	Zusammenhänge zwischen der Lichtabsorption der Pyrrolindigo-Isomeren und ihren "Hälften"	20
1.6	Die Lichtabsorption der Benzoformen (4) bis (9)	22
2.	Orientierende Überlegungen zur Realisierbarkeit der geplanten Reaktionen	29
2.1	Die Ausgangssituation für die Darstellung eines "Urindigo"-Systems in der Art von (VII)	35
2.2	Die Ausgangssituation für die Darstellung eines N,N'-disubstituierten Bismetaindolon (z. B. (XIX))	43
2.3	Die Ausgangssituation für die Darstellung von Verbindungen, die ein Pyrrolidin-3-on-2-yliden-System enthalten	48

Seite

3. Die Verwirklichung der geplanten Reaktionen 51

3.1 Die Darstellung des Indigo-Grundchromophor-Systems (VII) 51

3.11 Die Darstellung des N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on (VI) 54

3.12 Die Darstellung des 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2.2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII) 57

3.13 Reaktionsmechanismen der Bildung von (VII) 62

3.14 Die Reduktion von (VII) 73

3.15 Die Luftoxydation von (VII) zu (VIII) 87

3.2 Die Darstellung von N-substituierten Derivaten und Isologen des Bismetaindolon 95

3.21 Die Darstellung des N-Methyl-phthalimidin-3-yl- und des Phthalidyl-triphenyl-phosphonium-bromid (X) bzw. (XI) 98

3.22 Ylid-Bildung aus (X) und (XI) 100

3.23 Darstellung des o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII) 103

3.24 Darstellung des N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX) 104

3.241 Umwandlungen an der Carbonsäure-Funktion von (XIII) 105

3.242 Bromierung von (XV) zu (XVII) 108

3.243 Amidbildung zu (XVIII), Zyklisierung zu (XIX) 109

3.25 Konfigurationen der dargestellten N-Methyl-benzyliden-phthalimidine 111

Seite

3.26 Konfigurationen des N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX) 117

3.27 Die Umsetzungen von (X)- und (XI)-Ylid mit Thiophthalsäureanhydrid 119

3.271 Umsetzung von (XI)-Ylid mit Thiophthalsäure-anhydrid zu (XXI) 121

3.272 Umsetzung von (X)-Ylid mit Thiophthalsäure-anhydrid zu (XX), (XXI) und (XII) 123

3.3 Darstellung von "Knott"-Verbindungen über die Horner-Variante der Wittig-Reaktion 128

3.31 Darstellung von N-Methylen-ß,ß-dimethyl-ß-alanin-äthylester (XXIV) und N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester)-methan-phosphonsäure-diäthylester (XXV) 128

3.32 Darstellung des Ylid-Salzes von 5,5-Dimethyl-pyrrolidin-3-on-2-yl-phosphonsäureäthylester (XXVI) und dessen weitere Umsetzung mit Benz-aldehyd zu 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrro-lidin-3-on (XXVII) 130

3.33 Darstellung von 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII) 132

4. Auswertung von Meßdaten unter besonderer Berücksichtigung der PPP-Rechenergebnisse 134

4.1 Molekulare Eigenschaften von (VII) und deren Bedeutung für das Chromophor-Problem der Indigofarbstoffe 134

4.11 Solvatochromie von (11a), (12a) und (13a) 139

Seite

4.2 Zusammenhänge zwischen langwelligster Lichtabsorption und π-Elektronenzustand bei Bismetaindolon-Isologen 146

4.21 NMR-Spektren der Bismetaindolon-Isologen 153

4.221 IR-Spektren der Festsubstanzen 158

4.222 IR-Spektren der in DMSO gelösten Substanzen 165

4.23 UV/S-Spektren der in DMSO gelösten Bismetaindolon-Isologen 171

4.24 Aussagen der Theorie zum Farbproblem der Bismetaindolon-Isologen 173

4.25 Zur Deutung der Farbeigenschaften von Bismetaindolon-Isologen 179

4.3 π-Elektronenstruktur von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidin-3-on (XXVII) und einigen strukturell verwandten α-Keto-enaminen, sowie deren Eignung als "Chromophor-Hälften" in Indigo-Verbindungen 185

5. Zusammenfassung 194

6. Arbeitsunterlagen 197

6.1 Moleküldiagramme der Indigo-Verknüpfungsisomeren (4) bis (9) und einiger ihrer formalen "Abbauprodukte" 197

6.2 Versuchsbeschreibungen 215

6.3 NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen 238

6.4 IR-Spektren der dargestellten Verbindungen 253

6.5 Ausgewählte Lichtabsorptionsspektren 268

7. Literaturverzeichnis 292

Verzeichnis der Tabellen

Nr.		Seite
1	Die Verknüpfungsisomeren des Indigo und ihre langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) (lgε), Lösungsmittel DMSO	2
2	Langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) der Verknüpfungsisomeren (4) bis (9) und ihrer Pyrrol- und Stamm-Verbindungen (4-A) bis (9-A) bzw. (4-B) bis (9-B)	10
3	Errechnete PPP-Daten - langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) und Ladungsdichteänderungen $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ - der drei symmetrischen Pyrrolindigo-Isomeren (7-A), (9-A) und (4-A) und einiger ihrer Untersysteme vom Tyo K, M bzw. S	13
4	Überlagerung der Ladungsumordnungen $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ von (7-K) und (7-M) zu gleichen Anteilen, Mittelwertbildung der langwelligsten Lichtabsorption λ_{max} (nm) von (7-K) und (7-M); $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ und λ_{max} (nm) von (7-A) zum Vergleich	18
5	Errechnete PPP-Daten - langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) und Ladungsdichteänderungen $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ - der drei Methylen-pyrrolinone (2-A), (3-A) und (1-A)	21
6	Errechnete PPP-Daten - langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) und Ladungsdichteänderungen $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ - von Indigo (7) und seinen beiden symmetrischen Isomeren (9) und (4)	23
7	IR- und NMR-Daten von (VI) und einigen verwandten Verbindungen zum Vergleich	56
8	IR- und UV-Daten von (R) und einem Enaminoketon	76
9	Vergleich von spektroskopischen Daten, erwartete für (VII-G) und (VII-H) und gefundene für (R)	81
10	Auswertung der NMR-Daten von (R) in Bezug auf (VII-R) und (VII-P)	84
11	Charakteristische Daten aus Massen-, IR- und NMR-Spektren von (VIII), sowie deren Auswertung	88
12	UV-spektroskopische Daten von (VIII) und von einigen verwandten Verbindungen zum Vergleich	90

Nr.		Seite
13	UV-Daten von (X), (XI) und Phthalimidin	100
14	UV/S-Daten des (X)- bzw. (XI)-Ylids	102
15	UV-Daten der dargestellten N-Methyl-benzyliden-phthalimidine (XII), (XIII), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) und einiger verwandter Verbindungen	114
16	Charakteristische NMR-Daten für einige N-substituierte α-Brom-benzyliden-phthalimidine	115
17	Charakteristische NMR-Daten für einige N-substituierte Benzyliden-phthalimidine	115
18	Vergleich der gemessenen und nach der PPP-Methode berechneten spektroskopischen Daten von Indigo (11a), Tetramethyl-pyrrolindigo (12a) und 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bi-pyrrolidin-3,3'-dion (13a)	137
19	Nach der PPP-Methode berechnete, charakteristische π-Bindungsordnungen p(C=O), p(C=C) und Ladungsdichten $q(O)_{c=o}$, $q(C)_{c=o}$, q(N)	138
20	PPP-Daten zur Solvatochromie von (11a), (12a) und (13a)	141
21	Absorptionsenergien Δ E (kK) von (11a), (12a) und (13a) in Dampf und verschiedenen Lösungsmitteln; Solvatochromie-Verschiebungen $\Delta\Delta$E(kK) relativ zur Absorptionsenergie Δ E in Cyclohexan	144
22	Lichtabsorptionsdaten der Bismetaindolon-Isologen	149
23	Auswertung der NMR-Daten von den Oxo-Isologen (14b) und (14c)	154
24	Auswertung der NMR-Daten der Amidin-Isologen (14h) und (14g)	157
25	Auswertung der NMR-Daten der Bismetaindolon-Isolgen (14a) bis (14e) und (14m)	159
26	Auswertung der IR-Feststoff-Spektren der Amidin-Isologen (14g) bis (14l)	162
27	Auswertung der IR-Spektren der in DMSO gelösten Bismetaindolon-Isologen (14a), (14b), (14g), (14h), (14i) und (14m)	167

Nr.		Seite
28	Charakteristische spektroskopische Daten von Vinylaminen (15), (16), α-Ketoenaminen (17), (18) und ß-Ketoenaminen (19) und (20)	176
29	Überführung von (4-S) in (9-K'); Änderung von $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ und λ_{max} (nm) von (4-S) bei Verstärkung der π-Elektronendonatoren an den Heteroatom-Positionen X und Y	183
30	Ladungsdichten von (21), (22) und (23) im Grundzustand	187
31	PPP- und vergleichbare spektroskopische Daten von (21), (22) und (23)	188
32	Errechnete PPP-Daten - Ladungsdichteänderung $q^*(S_o \rightarrow S_1)$ und langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) - von (21), (22), (23) und zum Vergleich von (7), (7-A) und (7-B)	191
33	Moleküldiagramme von Bismetaindolon (4) und dessen K- und S-Systemen	195
34	Moleküldiagramme von Pyrrol-bismetaindolon (4-A) und symmetrischen Untersystemen vom Typ K und S	199
35	Moleküldiagramme von Phthalorubin (5) in cis- und trans-Konfiguration	200
36	Moleküldiagramme von NH,NH-trans-Pyrrol-phthalorubin (5-A) und zwei Untersystemen vom Typ K und S mit Ringöffnungsstellen im Pyrrolinon-teil (1-A)	201
37	Moleküldiagramme von einem dem NH,NH-trans-Pyrrol-phthalorubin (5-A) zugeordneten System mit einem Knott-Teil (2-B), sowie von zwei Untersystemen mit Ringöffnungsstellen im Pyrrolinon-Teil (1-A) vom Typ K und S	203
38	Moleküldiagramme von Phthalaurin (6) in cis- und trans-Konfiguration	203
39	Moleküldiagramme von Pyrrol-phthalaurin (6-A) und einigen Untersystemen vom Typ K und S - Pyrrolinon-Teil (1-A)	204
40	Moleküldiagramme von Pyrrol-phthalaurin (6-A) und Untersystemen vom Typ K und S (Pyrrolinon-Teil (3-A))	205

Nr.		Seite
41	Moleküldiagramme von Pyrrol-phthalaurin (6-A) und Untersystemen vom Typ K-K und S-S (Pyrrolinon-Teil (1-A) und =-A))	206
42	Moleküldiagramme vom Indigo (7), Epindolindion (7-G), Pyrrolindigo (7-A), Pyridon-epindolindion (7-F) und den darin enthaltenen Stammchromophoren (7-B) bzw. (7-E)	207
43	Moleküldiagramme der K-Systeme von (7), (7-G), (7-A), (7-F), sowie der Stammchromophore (7-B) und (7-E)	208
44	Moleküldiagramme der K'-Systeme von (7), (7-G), (7-A), (7-F), sowie der Stammchromophore (7-B) und (7-E)	209
45	Moleküldiagramme von Indirubin (8) in cis- und trans-Konfiguration	210
46	Moleküldiagramme von Pyrrol-indirubin (8-A) und Untersystemen vom Typ K und S (Pyrrolinon-Teil (3-A))	211
47	Moleküldiagramme von einem dem Pyrrol-indirubin (8-A) zugeordneten System mit einem Knott-Teil (2-B), sowie Untersystemen vom Typ K und S (Pyrrolinon-Teil (3-A))	212
48	Moleküldiagramme von Isoindigo (9) und dessen K- und S-Systemen	213
49	Moleküldiagramme von Pyrrol-isoindigo (9-A) und dessen symmetrischen Ringöffnungsprodukten vom Typ K und S	214

Verzeichnis der Abbildungen

Nr.		Seite
1a	Literaturbeispiele für C-C-Verknüpfungen in α-Stellung zu einer Aminogruppe	30
1b		31
1c		32
2	Reaktionsschema zu Umsetzungsmöglichkeiten von α-Aminoketon-Radikalen	
3	Reaktionswege zu Δ^1-Pyrrolin-3-on bzw. Pyrrolidin-3-on-2-carben	42
4	Literaturbeispiele für die reduktive Dimerisierung von Phthalsäureanhydrid-Derivaten	47
5	Reaktionsschema zur Darstellung von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)	55
6	Mögliche Reaktionsschritte der Umsetzung zwischen N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on (VI) und KCN in DMF unter Bildung von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)	61
	Massenspektrum von (R), einem Reduktionsprodukt von (VII) mit Natriumdithionit	
8	Mögliche Reaktionsschritte bei der Reduktion von (VII) mit Natriumdithionit	
9	Reaktionsmechanismen der Luftoxydation von (VII) zu (VIII)	
10	Reaktionsschema zur Darstellung von N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)	
11	Reaktionen zwischen Thiophthalsäureanhydrid und (X)- bzw. (XI)-Ylid	
12	Nebenreaktionen auf dem Wege zum N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)	
13	Modellzeichnungen von Benzyliden- und α-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin	
14	Modellzeichnungen von N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)	

Nr.		Seite
15	Reaktionsmechanismen zur Bildung von (XI)-Ylid und Thiophthalid-phosphoran in der Reaktion zwischen (X)-Ylid und Thiophthalsäureanhydrid	126
16	Graphische Darstellung der in Tab. 21 enthaltenen Absorptionsdaten von (11a), (12a) und (13a)	145
17	NMR-Spektrum von Aminopivalinsäureäthylester (I)	238
18	NMR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäure (II)	238
19	NMR-Spektrum von N-Tosylaminopivalinsäurechlorid (III)	239
20	NMR-Spektrum von N-Tosyl-dimethyl-azetinon (IV)	239
21	NMR-Spektrum von N-Tosyl-1-diazo-3,3-dimethyl-4-amino-n-butan-2-on (V)	239
22	NMR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3 (VI)	240
23	NMR-Spektrum vom Acidolyse-Produkt von (V) mit halbkonzentrierter Salzsäure	240
24	NMR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)	240
25	NMR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion (VIII)	241
26	NMR-Spektrum von N-Tosyl-2-brom-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3	241
27	NMR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-2,3-dion	241
28	NMR-Spektrum von N-Methyl-phthalimid	242
29	NMR-Spektrum von Monothio-N-methyl-phthalimid	242
30	NMR-Spektrum von Dithio-N-methyl-phthalimid	242
31	NMR-Spektrum von 3-Hydroxy-N-methyl-phthalimidin	243

Nr.		Seite
32	NMR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yl-triphenyl-phosphonium-bromid (X)	243
33	NMR-Spektrum von 3-Phthalidyl-tiphenyl-phosphonium-bromid (XI)	243
34	NMR-Spektrum von 3-Hydroxy-phthalid (Phthalaldehydsäure)	244
35	p-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XII)	244
36	NMR-Spektrum von (XII) nach 24-stdg. Bestrahlung mit einer Wolframlampe	244
37	NMR-Spektrum von p-Nitrobenzyliden-N-methyl-phthalimidin	245
38	NMR-Spektrum von o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII)	245
39	NMR-Spektrum von N-Methyl-4,11-dihydro-benzo(5,6)cyclohept(1,2,3-c,d)-isoindol-4,11-dion (XIV)	245
40	NMR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XV)	246
41	NMR-Spektrum von o-(N-Methylaminocarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XV)	246
42	NMR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-α-brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVII)	246
43	NMR-Spektrum von (XVII) nach Bestrahlung	247
44	NMR-Spektrum von o-(Methylaminocarbonyl)-α-brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVIII)	247
45	NMR-Spektrum von N,N'-Dimethyl-bismeta-indolon (XIX)	247
46	NMR-Spektrum von (XIX) nach Bestrahlung	247
47	NMR-Spektrum von (XIX) nach Einwirken von [illegible]	247
48	NMR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (XXII)	248

Nr.		Seite
49	NMR-Spektrum von (XXII), im CAT-Verfahren aufgenommen	249
50	NMR-Spektrum von (XXII) nach Bestrahlung	249
51	NMR-Spektrum von (XXII), bestrahlte Lösung im CAT-Verfahren aufgenommen	249
52	NMR-Spektrum von Di-(3-amino-isoindolin-1-yliden), punktiertes Spektrum H/D-Austausch, (14g)	250
53	NMR-Spektrum von Di-(3-methylamino-isoindolin-1-yliden), Nebenspektrum nach H/D-Austausch, (14h)	250
54	NMR-Spektrum von N-Methylen-ß,ß-dimethyl-ß-alaninäthylester (XXIV)	250
55	NMR-Spektrum von tert-Butyl-azomethan	251
56	NMR-Spektrum von N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester)-methanphosphonsäure-äthylester (XXV)	251
57	NMR-Spektrum von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidon-3-on (XXVII)	251
58	NMR-Spektrum von 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII)	252
59	NMR-Spektrum von N-Methyl-succinimid	252
60	IR-Sprektrum von Aminopivalinsäure-äthylester (I)	253
61	IR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäure (II)	253
62	IR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäure-chlorid (III) mit einer Verunreinigung von (IV)	254
63	IR-Spektrum von N-Tosyl-3,3-dimethyl-azetinon (IV)	254
64	IR-Spektrum von N-Tosyl-1-diazo-3,3-dimethyl-4-amino-n-butan-2 (V)	254
65	IR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3 (VI)	255

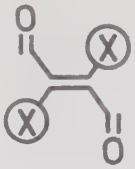
Nr.		Seite
66	IR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)	255
67	IR-Spektrum von (VII), gelöst in C_2Cl_4	255
68	IR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion (VIII)	256
69	IR-Spektrum von (VIII), gelöst in C_2Cl_4	256
70	IR-Spektrum von N-Tosyl-2-brom-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3	256
71	IR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-2,3-dion	257
72	IR-Spektrum von Verbindung (R) (mit Natriumdithionit reduziertes (VII))	257
73	IR-Spektrum des $NaBH_4$-Reduktionsproduktes von (VII)	257
74	IR-Spektrum von N-Methyl-phthalimid (IX)	258
75	IR-Spektrum von Monothio-N-methyl-phthalimid	258
76	IR-Spektrum von Dithio-N-Methyl-phthalimid	258
77	IR-Spektrum von Monothiophthalsäureanhydrid	259
78	IR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yl-triphenyl-phosphonium-bromid (X)	259
79	IR-Spektrum von Phthalidyl-triphenyl-phosphonium-bromid (XI)	259
80	IR-Spektrum von p-Brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XII)	260
81	IR-Spektrum von o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII)	260
82	IR-Spektrum von N-Methyl-4,11-dihydro-benzo(5,6)cyclohept(1,2,3-c,d)-isoindol-4,11-dion (XIV)	260
83	IR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XV)	261
84	IR-Spektrum von o-(N-Methylaminocarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVI)	261

Nr.		Seite
85	IR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-α- brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVII)	261
86	IR-Spektrum von o-(Methylaminocarbonyl)-α-brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVIII)	262
87	IR-Spektrum von N,N'-Dimethyl-bismeta-indolon (XIX)	262
88	IR-Spektrum von (XIX)-Luftoxdationsprodukt (N-Methylphthalimid, s. Abb. 74)	262
89	IR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (XXII)	263
90	IR-Spektrum des Gemisches von Mono- und Dithio-biphthalyl (XXI) und (XX)	263
91	IR-Spektrum von Monothio-biphthalyl (XXI)	263
92	IR-Spektrum von Bismetaindolon (14a)	264
93	IR-Spektrum von Dithio-ß-isoindigo (14m)	264
94	IR-Spektrum von Dithio-biphthalyl (14d)	264
95	IR-Spektrum von Di-(3-amino-1-isoindolenin-yliden)(14g)	265
96	IR-Spektrum von Di-(3-methylamino-1-isoindo-lenin-yliden)(14h)	265
97	IR-Spektrum von Di-(3-piperidino-1-isoindo-lenin-yliden)(14k)	265
98	IR-Spektrum von Biphthalyl (14f)	266
99	IR-Spektrum von Di-(3-benzylamino-1-isoindo-lenin-yliden) (14i)	266
100	IR-Spektrum von N-Methylen-ß,ß-dimethyl-ß-alanin-äthylester (XXIV)	266
101	IR-Spektrum von N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester)-methan-phosphonsäureäthylester (XXV)	267
102	IR-Spektrum von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidon-3 (XXVII)	[illegible]

Nr.		Seite
103	IR-Spektrum von 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII)	267
104	UV/S-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII) in Cyclohexan	269
105	UV/S-Spektrum von (VII) in Tetrachloräthan	270
106	UV/S-Spektrum von (VII) in Benzol	271
107	UV/S-Spektrum von (VII) in Ameisensäure	272
108	UV/S-Spektrum von (VII) in Propionsäure	273
109	UV/S-Spektrum von (VII) in Zitronensäure-Puffer bei pH = 5.4	274
110	UV/S-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion (VII) in Cyclohexan	275
111	UV/S-Spektrum von (VIII) in Tetrachloäthan	276
112	UV/S-Spektrum von (VIII) in DMSO	277
113	UV/S-Spektrum von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidon-3 (XXVII) in Äthanol	278
114	UV/S-Spektrum von 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII) in Äthanol	279
115	UV/S-Spektrum von N.N'-Dimethyl-bismetaindolon (14b) in DMSO	280
116	UV/S-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (14c) in DMSO	281
117	UV/S-Spektrum von Bismetaindolon (14a) in DMSO	282
118	UV/S-Spektrum von Dithiobiphthalyl (14d) in DMSO	283
119	UV/S-Spektrum von Monothiobiphthalyl (14e) in DMSO	284
120	UV/S-Spektrum von Di-(3-amino-1-isoindolenin-yliden) (14g) in DMSO	28
121	UV/S-Spektrum von Di-(3-Methylamino-1-isoindo-lenin-yliden) (14h) in DMSO	286

Einleitung und Problemstellung

Theoretische Untersuchungen [1 - 4] hatten zu der Erkenntnis geführt, daß die Gruppierung (I)



(I)

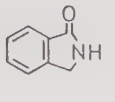
als Grundchromophor der Indigoverbindungen anzusehen ist. Die experimentelle Überprüfung dieses Ergebnisses erfolgte zunächst an Grundchromophorverbindungen mit S [5,6] und Se [7] an den Donatorpositionen X. In der Indigoisologenreihe treten die typisch indigoiden Eigenschaften [2] -

Tieffarbigkeit, positive Solvatochromie, Redox-Verhalten und bevorzugte Existenz des trans-Isomeren -

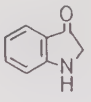
erst beim Indigo selbst deutlich hervor. Es war anzunehmen, daß gleiches auch in der Isologenreihe der Grundchromophore gilt. Wegen der zu erwartenden außergewöhnlichen Eigenschaften eines Grundchromophorsystems mit X = NH konnte auf die Darstellung eines solchen direkten Indigo-Analogons nicht verzichtet werden.

Die symmetrische Verteilung von Donor- und Akzeptor-Gruppen im Indigo wirft die Frage auf, ob eine derartig spezielle Anordnung für die Erzeugung von Tieffarbigkeit unbedingt notwendig ist. Eine Möglichkeit zur Überprüfung dieser Frage ergibt sich durch Untersuchung der Eigenschaften der sogenannten Verknüpfungsisomeren des Indigo (4) bis (9), die aus den "Hälften" Phthalimidin (1), Indoxyl (2) und Oxindol (3) durch oxydative Dimerisierung entstehen (s. Tab. 1). Zu den insgesamt sechs möglichen Isomeren gehören neben Indigo (7) noch die bereits länger bekannten Isomeren Indi-

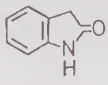
rubin (8) [8], Isoindigo (9) [9] und Bismetaindolon (4) [10], sowie zwei weitere Isomere, Phthalorubin (5) und Phthalaurin (6), die zur Vervollständigung dieser Gruppe dargestellt wurden [11,12].



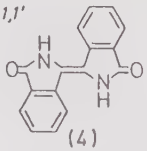
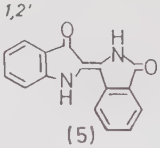
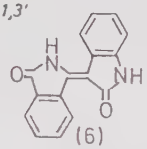
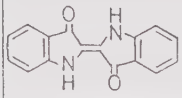
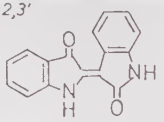
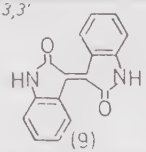
(1)



(2)



(3)

	1	2	3
1	1,1'  (4)	1,2'  (5)	1,3'  (6)
	413(4.47)	516(4.16)	455(3.85)
2		2,2'  (7)	2,3'  (8)
		624(4.23)	551(4.04)
3			3,3'  (9)
			491(3.66)

Tab. 1: Die Verknüpfungsisomeren des Indigo und ihre langwelligste Lichtansorption λ_{max} [nm] (lg ε), Lösungsmittel DMSO

Einige dieser Isomeren zeichnen sich durch eine relativ langwellige Lichtabsorption aus (s. Tab. 1). Es war deshalb zu fragen, ob in diesen Verbindungen das farbgebende Prinzip des Indigo in möglicherweise abgewandelter Form wirksam ist: Nimmt Indigo als Farbstofftyp unter seinen strukturverwandten Verknüpfungsisomeren eine Sonderstellung ein, oder ist er allein der charakteristische Vertreter dieser Farbstoffgruppe?

Bei der Suche nach dem Farbsystem des Indigo hatte z. B. Friedländer [13,14] das 1.2-Diacyl-äthylen als gemeinsames farbgebendes Strukturelement der indigoiden Farbstoffklasse angesehen, zu der er auch (8) und (9) zählte. Claasz [15] hielt dieser Ansicht entgegen, daß z. B. Dibenzoyl-äthylen farblos ist. Er schrieb bestimmten indogenen und chinoiden Molekülteilen, zu denen er insbesondere auch die Indigo-Hälfte (2) rechnete, eine unmittelbar farberzeugende Wirkung zu. Chovin [16] und van Alphen [17,18] glaubten, das Farbproblem der Verknüpfungsisomeren (7), (8), (9) und (1) mit Hilfe der von Eistert [19] ausgearbeiteten Mesomerielehre lösen zu können. Sadler [20] benutzte ebenfalls Mesomerievorstellungen, um sterisch bedingte Farbverschiebungen bei Substitutionsderivaten von (7), (8) und (9) zu interpretieren.

Die vorgenannten Farbtheorien der Indigoverknüpfungsisomeren entsprechen nicht mehr heutigen Maßstäben. So haben u. a. Grinter und Heilbronner [21] grundsätzliche Einwände gegen die Mesomerielehre erhoben; ihre Anwendbarkeit auf Indigo ist bereits von Wheland [22] angezweifelt worden. Die Frage, ob es zwischen Indigo und seinen Verknüpfungsisomeren einen farbtheoretischen Zusammenhang gibt, bleibt somit weiter offen.

Die gleichzeitige Untersuchung von sechs Verknüpfungsisomeren auf die in ihnen enthaltenen Chromophore führte zu der Überlegung, ob eventuell eine wesentliche Vereinfachung dieses Problems dadurch zu erzielen ist, daß schon die drei "Hälften" (1), (2) und (3) als "Teilchromophore" einsetzbar

sind. Daß ein solches, dem "symmetrischen" Aufbau der Indigoverknüpfungsisomeren angepaßtes Chromophor-Prinzip nicht auszuschließen ist, machen einige Beispiele aus der Literatur deutlich: Claasz [15] baute, wie bereits erwähnt, die indigoiden Farbstoffe aus indogenen und chinoiden Hälften auf. Nakajima [23] benutzte die Komponenten (2) und (3) in einer HMO-Störungsrechnung, um die Absorptionsdaten von (7), (8) und (9) zu berechnen. Knott [24] behauptete, daß alle Verbindungen mit der Gruppe (A), die z. B. auch in (2) vertreten ist,

(A)

"unerwartet" tieffarbig sind, sofern die beiden Grenzstrukturen in (A) gleichgewichtig sind.

Zur Lösung der hier dargelegten Probleme wurden daher folgende Ziele gesetzt:

1. Die Aufdeckung der für die Farbeigenschaften der Verknüpfungsisomeren verantwortlichen Chromophore mußte auf einem theoretischen Wege (hier durch PPP-MO-Methode) herbeigeführt werden, da nur auf diese Weise eine zur Lösung dieses Problems genügende Anzahl von charakteristischen Chromophordaten gewonnen werden konnte. Damit war auch gewährleistet, daß bestimmte, im Verlauf der Untersuchungen auftretende Problemstellungen gezielt weiterverfolgt werden konnten. Diese methodische Flexibilität bildete eine wichtige Voraussetzung zur Aufstellung der angestrebten einheitlichen Farbtheorie für alle sechs Verknüpfungsisomeren.

2. Zur Stützung und Sicherung der auf theoretischem Wege erhaltenen Ergebnisse waren folgende wichtige Verbindungen zu synthetisieren:

a) eine Verbindung, die den Grundchromophor des Indigo enthält
b) eine Reihe von Heteroatom-Isologen des Bismetaindolon (4)
c) Eine Verbindung, die die Grundchromophorhälfte von (I) enthält.

3. Anhand der spektroskopischen Daten dieser drei Verbindungsgruppen (a), b) und c)) schien es möglich, die (in 1.) zunächst nur auf theoretischem Wege erhaltenen Aussagen weiter zu sichern und zu konkretisieren:
Dies wurde durch die Suche nach Korrelationen zwischen den (in 1.) benutzten PPP-Rechengrößen und den spektroskopischen Daten, ferner durch Vergleiche innerhalb bestimmter Verbindungsreihen erreicht: Die Veränderungen der π-Elektronenstruktur in einer solchen Reihe konnte so nicht nur theoretisch an PPP-, sondern auch experimentell an spektroskopischen Daten verfolgt und zu Faktoren in Beziehung gebracht werden, die die Farbe der Indigoverknüpfungsisomeren bedingen.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Lösung dieser Aufgaben.

1. Theoretischer Teil

1.1 Das Farbproblem der Indigoverknupfungsisomeren (4) bis (9)

Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß sich die Indigoisomeren (4) bis (9) in ihrer langwelligen Lichtabsorption erheblich unterscheiden, obwohl sie die gleiche π-Elektronenzahl und gleich viele Donor- und Akzeptor-Gruppen enthalten. Sucht man eine Korrelation zwischen der Anordnung dieser Gruppen und der Lage der langwelligsten Maxima von (4) bis (9), so ergeben sich drei Typen:

1. Indigo (7) absorbiert am langwelligsten. Hier sind alle Donor- und Akzeptor-Gruppen voneinander getrennt angeordnet; jede ist für sich mit der zentralen Doppelbindung verknüpft.

2. Indirubin (8) und Phthalorubin (5) kommen in ihrer langwelligsten Lichtabsorption dem Indigo (7) noch am nächsten. (8) und (5) enthalten eine Donor- und Akzeptor-Gruppe in unmittelbarer Amidverknüpfung. An die zentrale Doppelbindung grenzen nur eine Donor-, eine Akzeptor- und eine Amidgruppe.

3. Bismetaindolon (4), Phthalaurin (6) und Isoindigo (9) absorbieren am kurzwelligsten; hier liegen alle Donor- und Akzeptor-Gruppen nur noch als Amid-Gruppen vor, die teils über ihre NH-, teils über ihre CO-Untereinheit mit der Zentral-Doppelbindung verbunden sind.

In Fortführung älterer Vorstellungen von Martinet [25] legen diese Befunde eine Deutung im Sinne des Satzes von der "Inversion der Auxochrome" [26] nahe. Er besagt vereinfacht:

Für Verbindungen von Typ I

findet man eine relativ langwellige Lichtabsorption. Dagegen weisen alle Verbindungen, in denen Donor- und Akzeptor-Gruppen direkt verknüpft sind, besonders vom Typ II,

eine wesentlich kurzwelligere Absorption auf; oft sind diese Verbindungen farblos.
Die durch die tiefe Farbigkeit gegebene Sonderstellung des Indigo (7) erklärt sich dann zwanglos dadurch, daß von den hier betrachteten isomeren Farbstoffen er allein völlig getrennte Donor- und Akzeptor-Gruppen trägt (Typ I). Die Aufhellung der Lichtabsorption beim Übergang zur zweiten und dritten Verbindungsgruppe ((8), (5) bzw. (4), (6) und (9)) entspricht dem steigenden Ausmaß der Direktverknüpfung von Donor- und Akzeptor-Gruppen, durch die das Prinzip von der "Inversion der Auxochrome" zunehmend stärker wirksam wird.

Damit ist eine in groben Zügen befriedigende Deutung der Unterschiede in der Lichtabsorption der Isomeren (4) bis (9) gegeben. Bei einer detaillierten Betrachtung auf der Grundlage des Satzes von der "Inversion der Auxochrome" bleiben jedoch folgende Befunde unerklärt (vgl. dazu Tab.1):

1. Innerhalb der 2. und 3. Verbindungsgruppe sind noch relativ starke Farbabstufungen festzustellen ((8): 551, (5): 516; (9): 491, (6): 455, (4): 413 nm).

2. Selbst die Verbindungen der 3. Gruppe ((9), (6) und (4)) absorbieren noch ungewöhnlich langwellig.

3. Der Ersatz eines guten Donors durch einen schlechteren (z.B. NH durch O) sollte bei direkter Verknüpfung von Donor und Akzeptor eine Bathochromie hervorrufen [26].

Ein solcher Effekt ist jedoch in der Reihe der Ring-heteroatomanalogen von (4), (5), (6), (8) und (9) nicht zu beobachten, obgleich in diesen Verbindungen direkte Donor-Akzeptor-Verknüpfungen vorliegen (z. B. absorbiert Biphthalyl bei 362 nm, Bismetaindolon bei 413 nm).

Diese Besonderheiten werden verständlich, wenn man beachtet, daß nach der theoretischen Begründung des Satzes von der "Inversion der Auxochrome" [21] seine Aussagen nur dann im strengen Sinne zutreffen, wenn der von der Donor-Gruppe ausgehende Elektronentransfer ausschließlich von der Akzeptor-Gruppe aufgenommen wird. Von den Verknüpfungsisomeren (4), (5), (6), (8) und (9) wird diese Forderung nicht vollständig erfüllt, da ihre Amid-Gruppen in konjugierte Ringsysteme eingebaut sind, wodurch auch ein indirekter Ladungstransfer über die seitlichen Doppelbindungen bzw. die aromatischen Ringe möglich ist.
Ein tieferes Verständnis, das diesen Gesichtspunkten Rechnung trägt, schien eher durch die Untersuchung vereinfachter Verbindungen möglich zu sein, es war daher zu prüfen, ob ebenso wie für Indigo (7) [1] auch für seine Verknüpfungsisomeren (4), (5), (6), (8) und (9) Stammchromophorsysteme aufgefunden werden können, die eine direkte Erklärung für die Eigenschaften der Grundverbindungen erbringen. Auf diesem Wege war außerdem Aufschluß darüber zu erhalten, ob sich die Lichtabsorption der Verknüpfungsisomeren des Indigo durch ein einheitliches Strukturprinzip erklären läßt.

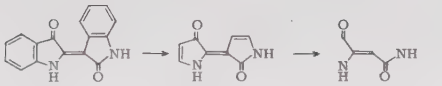
1.2 PPP-Rechnungen an den Isomeren (4) bis (9) und einigen ihrer formalen "Abbauprodukte"

Um die Stammchromophor-Systeme der Verknüpfungsisomeren aufzusuchen, wurde nach dem gleichen Verfahren wie beim Indigo (7) vor [1]:
Es wurden unter Verwendung des von Klessinger eingerichteten Programms [27,28,29] (s. Abschnitt 1.8) mit der PPP-Methode

Berechnungen der Lichtabsorption durchgeführt von

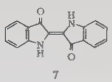
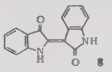
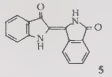
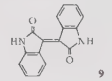
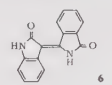
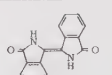
1. den Ausgangsverbindungen (4) bis (9),
2. den entsprechenden Systemen (4-A) bis (9-A) ohne Benzolringe, aber mit den seitlichen Doppelbindungen,
3. den Molekülen (4-B) bis (9-B) nach Abtrennung der in (4-A) bis (9-A) verbliebenen peripheren Doppelbindungen.

Eine solche "Abbau-Reihe" sei am Beispiel des Indirubins (8) erläutert:



8 22 π-El. **8-A** 14 π-El. **8-B** 10 π-Elektronen

Tab. 2 (s. Seite 10) faßt die Ergebnisse der Rechnungen zusammen; zum Vergleich sind dort alle verfügbaren Meßdaten entsprechender Verbindungen hinzugefügt.
Wie schon in der Indigo-"Abbaureihe" [31] findet man auch hier eine befriedigende Übereinstimmung zwischen PPP- und den vorhandenen Meßdaten. Daher werden die weiteren Überlegungen und Folgerungen allein auf die PPP-Rechenergebnisse begründet.
Bei der Suche nach den Stammchromophor-Systemen sind diese Daten daraufhin zu prüfen, ob bei der Verkleinerung der π-Elektronensysteme die spektrale Lage der langwelligsten Lichtabsorptionsbande praktisch konstant bleibt, oder ob sie sich sprunghaft kurzwellig verschiebt. Lagekonstanz deutet darauf hin, daß trotz des Abbaus peripherer Doppelbindungsgruppen ein intaktes Stammchromophor-System in den betreffenden Verbindungen vorliegt. Sprunghafte Hypsochromie

Indol-Stufe	Pyrrol-Stufe	Stamm-Stufe
 7	7-A	7-B
R: 521 M: 624 (a)	R: 502 M: 528 (b) (e)	R: 463 M: 480 (c) (f)
 8	8-A	8-B
R: 479 M: 551 (a)	R: 485	R: 355 M: 371 (c) (g)
 5	5-A	5-B
R: 468 (h) M: 516 (a)	R: 457	R: 364
 9	9-A	9-B
R: 426 M: 491 (a)	R: 460 M: 560 (c) (i)	R: 252 M: 215 (c) (j)
 6	6-A	6-B
R: 410 M: 455 (a)	R: 439	R: 258
 4	4-A	4-B
R: 408 M: 413 (a)	R: 396 M: 371 (d) (k)	R: 275

Tab. 2: **Langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm)** der Verknüpfungsisomeren (4) bis (9) und ihrer Pyrrol- und Stammverbindungen (4-A) bis (9-A) bzw. (4-B) bis (9-B)

R: PPP-Rechnungsdaten

M: Meßdaten von den Verbindungen selbst oder von nahestehenden Derivaten (Lösungsmittel (a) = DMSO, (b) = Chloroform, (c) = Äthanol, (d) = Methanol)

zeigt an, daß die beim Abbau abgetrennten Gruppen zum Gesamtchromophor-System des Moleküls gehört haben.
Man entnimmt den PPP-Daten der Tab. 2, daß weitgehende Lagekonstanz lediglich für die Reihe (7), (7-A) und (7-B) besteht. In allen übrigen Fällen wird nur für die beiden ersten Glieder jeder Zeile (die Indol- und Pyrrolverbindungen) eine relativ geringe Veränderung von λ_{max} gefunden, während beim Übergang zum letzten Glied (B) stets ein starker hypsochromer Sprung beobachtet wird. Mit Ausnahme von (7-B) besitzen somit alle aufgeführten Verbindungen (B) keine Stammchromophor-Eigenschaften. Vielmehr sind nach dem bisherigen Stand der Analyse für die Reihen (8), (5), (9), (6) und (4) jeweils die Verbindungen (A) als farbgebende Grundsysteme anzusehen; hier erfolgt der Ladungsaustausch zwischen

---

Zu Tab. 2:

(e): 4,4',5,5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolin-3,3'-dion (Tetramethylpyrrolindigo), Lit. [30]

(f): 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII), s. Abschnitt 3.1 und Lit. [31]

(g): 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII), s. Abschnitt 3.33

(h): (5) liegt in DMSO-Lösung als cis-trans-Isomerengemisch vor, Lit. [11]; λ_{max} (PPP) der NH,NH-cis-Konfiguration: 461 nm

(i): Für (9-A) lassen sich nur bedingt vergleichbare Derivate angeben: N,N'-Dimethyl-5,5'-diphenyl-Derivat (M: ≈ 560nm in Tab. 2) [32], verschiedene N,N'-Dialkyl-5,5'-diaryl-Derivate [33], ein N,N'-Diphenyl-4,4'-diaza-5,5'-dimethyl-Derivat (Pyrazolblau) [34] und eine isologe Verb. mit S anstelle von N und tert-Butyl-Gruppen in 5,5'-Stellung, MD: 495 (c) [35]

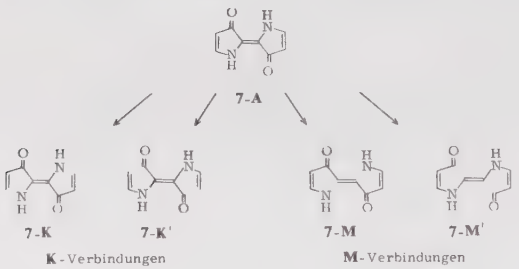
(j): Fumarsäurediamid

(k): 3,4,3',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolin-5,5'-dion, Lit. [36]

Donor- und Akzeptor-Gruppen sowohl über die zentrale Doppelbindung als auch in Konkurrenz dazu über die peripheren Doppelbindungen. In der Verbindungsreihe (B) ist dagegen der Ladungsfluß nur über das Zentralsystem möglich.

1.3 PPP-Rechnungen an aufgetrennten Pyrrolindigo-Isomeren

Um in der ganzen (A)-Reihe den Einfluß der peripheren Wechselwirkung auf die Lichtabsorption festzustellen, wurden nunmehr PPP-Rechnungen an Verbindungen vorgenommen, bei denen in jedem Fünfring je eine formale Einfachbindung aufgetrennt ist. Das Vorgehen sei am Beispiel des Pyrrolindigo (7-A) bei lediglich symmetrischer Schnittführung erläutert:

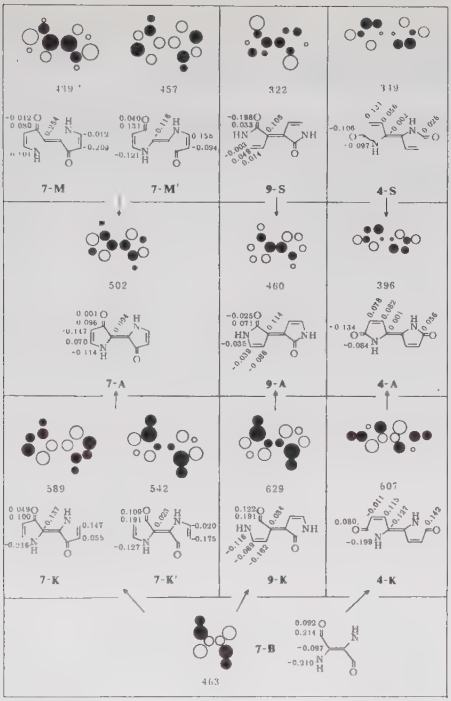


Berücksichtigt man für die sechs Isomeren (4-A) bis (9-A) sämtliche, auch die unsymmetrisch gelegten Zweifachschnitte, so gibt es insgesamt 78 Möglichkeiten, die Trennschnitte zu legen. Sucht man für die Gesamtheit Korrelationen zwischen Lichtabsorption und Strukturmerkmalen, so sind drei Gruppen von Verbindungen hervorzuheben:

1. Die zehn Vinylogen des Stammchromophorsystems (7-B) absorbieren am langwelligsten, im Mittel bei 607 nm. Die Bandenlage hängt im Einzelfall von der Anordnung der äußeren Doppelbindungen (s. z. B. die (K)-Verbindungen (7-K), (7-K'), (9-K) und (4-K) in Tab. 3) und außerdem

---

x) .. Fußnote auf Seite 13



Tab. 3: **Errechnete PPP-Daten - langwelligste Lichtabsorption** λ_{max} (nm) und Ladungsdichteänderungen Δq^{*} $(S_0 \longrightarrow S_1)$ - der drei symmetrischen Pyrrolindigo-Isomeren (7-A), (9-A), (4-A) und einige ihrer Untersysteme vom Typ (K), (M) bzw. (S) [x]

---

x Die Benennung erfolgte nach den charakteristischen Strukturelementen: Die (K)-Verbindungen wurden nach dem in ihnen vorliegenden Knott-Chromophor [24], die (M)-Verbindungen nach dem Merocyanin-Chromophor, die (S)-Verbindungen nach der darin enthaltenen Säureamid-Gruppierung benannt.

stark von der Konfiguration und der Konformation der π-Elektronensysteme ab.

2. Die drei Verbindungen, die zwei über eine zentrale Doppelbindung verknüpfte Merocyaninsysteme enthalten, absorbieren im Mittel bei 447 nm (s. z. B. die (M)-Verbindungen [x] (7-M) und (7-M') in Tab. 3, auch Merocyaninsysteme genannt).

3. Die 21 Verbindungen, die zwei Säureamidgruppen, zudem eine zentrale und zwei weitere Doppelbindungen in unterschiedlicher Verknüpfung enthalten, zeigen die kurzwelligste Absorption, im Mittel bei 341 nm (siehe z. B. die (S)-Verbindungen [x] (9-S) und (4-S) in Tab. 3, auch Diamid-trien-Verbindungen genannt).

Außerdem lassen sich noch drei weitere Gruppen ((K-M), (K-S) und (M-S)) angeben; sie sind Mischtypen der drei genannten Verbindungsklassen und zeigen entsprechend ihrem Typ intermediäre Absorptionswerte.

Um die eingangs gestellten Fragen anhand dieses Materials zu beantworten, betrachten wir exemplarisch die drei symmetrischen Isomeren (4-A), (7-A), (9-A) und einige ihrer zweifach aufgetrennten Produkte ((K)-, (M)- und (S)-Verbindungen) in ihrem Zusammenhang mit dem Indigo-Grundchromophor (7-B) (s. Tab. 3).
Wir ziehen dazu einerseits die Lage der langwelligsten Lichtabsorption λ_{max}, andererseits die Veränderung der Ladungsverteilung bei der Elektronenanregung $\Delta q^{*}(S_0 \longrightarrow S_1)$ [37] heran. Die Ziffern an den Formeln bezeichnen die Zu- oder Abnahme der Ladung im Anregungsvorgang; diese Zahlen sind außerdem symbolisch als Kreise dargestellt, wobei ein leerer Kreis Abnahme, ein ausgefüllter Kreis Zunahme an Ladung beim Elektronenübergang bedeutet.

---

[x] s. Fußnote auf Seite 13

Charakteristisch für den Stammchromophor (7-B) ist:

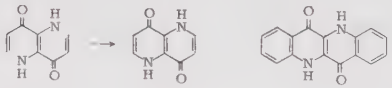
a) die langwellige Lichtabsorption bei relativ kleinem π-Elektronensystem
b) die "gekreuzte" Ladungsumordnung bei der Anregung

Diese beiden Charakteristika des Indigo-Grundchromophors (7-B) bleiben auch bei seinen Vinylogen (7-K), (7-K'), (9-K) und (4-K) bestehen. Sind die beiden gegenüber (7-B) hinzugekommenen Doppelbindungen mit den Carbonylgruppen verknüpft, so übernehmen sie zusätzlich die Funktion eines Elektronen-Akzeptors. Dagegen fungieren Doppelbindungen, die mit der Aminogruppe von (7-B) verbunden sind, als Elektronen-Donor.

Die Anfügung oder Zwischenschaltung zweier Vinylgruppen beim Indigo-Grundchromophor (7-B) bewirkt hiernach zwar quantitative, aber keine grundsätzlich verschiedenartigen Veränderungen. In den Vinylogen (7-K), (7-K'), (9-K) und (4-K) bestehen somit die typischen Eigenschaften des Indigo-Grundchromophors (7-B) fort.
Erst bei der Überführung dieser vier Vinylogen in die drei zyklischen Systeme (7-A), (9-A) und (4-A) ändert sich dieses Bild: Der Ringschluß zwischen Donor- und Akzeptor-Gruppen - sowohl direkt zu den Amidgruppen in (9-A) und (4-A), als auch indirekt über die seitliche Doppelbindung in (7-A) - ist mit einer hypsochromen Verschiebung des langwelligsten Übergangs verbunden. Weiterhin beobachtet man, daß sich die Ladungsumordnungsmuster sowohl in der Horizontalreihe der drei Pyrrolindigoisomeren (7-A), (9-A) und (4-A) als auch in den Vertikalreihen beim Übergang von den Vinylogen (7-K), (7-K'), (9-K) und (4-K) zu den drei Isomeren (7-A), (9-A) und (4-A) zum Teil erheblich verändern. Diese Befunde deuten auf stärkere Abweichungen vom charakteristischen Indigo-Grundchromophor-Typ hin.
Von den beiden geschilderten Verknüpfungsarten ist die Hypsochromie bei direkter Donor-Akzeptor-Verknüpfung qualitativ zufriedenstellend durch den Satz von der "Inversion der Auxochrome" zu erklären. Unklar bleibt nur die Ursache für das

Ausmaß der kurzwelligen Verschiebung bei den einzelnen Verbindungen; so tritt beim Schritt von (9-K) (629 nm) nach (9-A) (460 nm) eine Hypsochromie um 169 nm, bei (4-K) (607 nm) nach (4-A) (396 nm) aber um 211 nm ein. Die Hypsochromie bei indirektem Ringschluß über die seitliche Doppelbindung von (7-A) ist nicht unmittelbar vorauszusehen. Nach den üblichen, noch stark von der Mesomerielehre grprägten Vorstellungen sollte vielmehr durch die Bildung der beiden seitlichen Merocyaninsysteme in (7-A) gegenüber den "offenen" Verbindungen (7-K) und (7-K´) eine Bathochromie eintreten [38,17,18]. Die Bedeutung der seitlichen Merocyaninsysteme für die Farbigkeit des Indigo ist von Dähne [39] besonders betont worden.

Die bei (7-K) bzw. (7-K´) ⟶ (7-A) beobachtete Hypsochromie ist keineswegs ein Sonderfall; sie zeigt sich besonders stark beim "Ringschluß" von (7-E), einem Konformeren von (7-K), zu (7-F), der "Pyridon-Stufe" des Epindolindions (7-G).



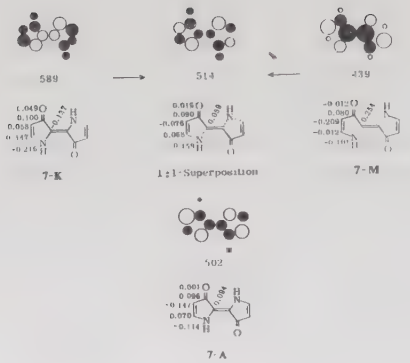
7-E λ_{max} (PPP) 617 nm — 7-F 317 nm — 7-G

1.4 Zur Deutung der Farbunterschiede der Pyrrolindigo-Isomeren

Die bisherigen Darlegungen erklären zwar viele charakteristische Einzelzüge, doch vermitteln sie noch kein durchdringendes Verständnis für die berechneten bzw. beobachteten Daten der Pyrrolindigo-Isomeren. So blieben bis jetzt die Farbunterschiede zwischen (8-A) und (5-A) bzw. (9-A), (6-A) und (4-A) ohne ausreichende Begründung. Ferner war noch die Ursache dafür aufzudecken, daß (9-A), (6-A) und (4-A) relativ langwellig absorbieren, obgleich in ihnen aus-

schließlich direkte Donor-Akzeptor-Verknüpfungen vorliegen.
Wie bereits dargelegt, sind die Zyklisierungen der Vinylogen (7-K), (7-K′), (9-K) und (4-K) zu (7-A), (9-A) und (4-A) von starken Eigenschaftsänderungen begleitet. Um anhand von Vergleichen zu erkennen, in welchem Umfang diese Veränderungen eintreten, wurden außer den Vinylogen (7-K), (7-K′), (9-K) und (4-K) noch andere "aufgetrennte" Verbindungen der drei Pyrrolindigo-Isomeren (vom Merocyanin- bzw. Diamid-trien-Typ) hinzugezogen. Zur Charakterisierung der einzelnen Substanztypen wurden wieder die langwelligste Lichtabsorption λ_{max} und die Ladungsumordnung Δq^* beim Anregungsvorgang benutzt (s. Tab. 3).
Im einzelnen ergab sich folgendes:

1. Die gekoppelten Merocyanin-Verbindungen (7-M) und (7-M′) absorbieren um 63 bzw. 45 nm kurzwelliger, die Indigo-grundchromophor-Vinylogen (7-K) und (7-K′) jedoch um 87 bzw. 40 nm langwelliger als der Pyrrolindigo (7-A) mit 502 nm. Die mittlere Absorptionslage des Pyrrolindigo bezüglich seiner Merocyanin- und Vinylog-Untersysteme (M) und (K) deutet darauf hin, daß keine dieser (M)- und (K)-Verbindungen allein für die Lichtabsorption von (7-A) bestimmend ist.
   Zu ähnlichen Feststellungen kommt man auch bei der Betrachtung der Ladungsumordnungsmuster von (7-M) und (7-M′) bzw. von (7-K) und (7-K′) im Vergleich mit (7-A). Das Muster des Pyrrolindigo (7-A) findet man in keiner seiner (M)- und (K)-Verbindungen wieder.
   Eine bessere Wiedergabe der Eigenschaften von (7-A) - Lichtabsorption und Ladungsumordnung - erhält man, wenn man eine "Mittelwertbildung" der Lichtabsorption von (7-K) und (7-M) vornimmt und die Ladungsumordnungsmuster von (7-K) und (7-M) mit gleichen Anteilen überlagert (s. Tab. 4).



Tab. 4: Überlagerung der Ladungsumordnungen $\Delta q^*(S_o \longrightarrow S_1)$ von (7-K) und (7-M) zu gleichen Anteilen, Mittelwertbildung der langwelligsten Lichtabsorption λ_{max} (nm) von (7-K) und (7-M); $\Delta q^*(S_o \longrightarrow S_1)$ und λ_{max} von (7-A) zum Vergleich

2. Das Ladungsumordnungsmuster des Pyrrolisoindigo (9-A) zeigt trotz direkter Donor-Akzeptor-Verknüpfung eine ähnliche Charakteristik wie das Vinyloge (9-K); insbesondere fällt auf, daß die seiltliche Doppelbindung von (9-A) wie auch die entsprechende Doppelbindung des Vinylogen (7-K) im Anregungsvorgang als Elektronenlieferant auftritt. Die normale Funktion der Amino- und der Carbonyl-Gruppe als Eletronen-Donor- bzw. -Akzeptor ist noch in abgeschwächter Form vorhanden. Das Diamid-trien-Muster (9-S), vor allem erkenntlich an der hohen Ladungsabgabe des Carbonyl-Sauerstoffs im Anregungsvorgang, findet man im Pyrrolisoindigo (9-A) nur noch schwach ausgeprägt wieder.
Die Lichtabsorption von (9-A) entspricht keineswegs dem Diamid-trien-Typ (9-S), wie man wegen der Anwesenheit von Amidgruppen in (9-A) vermuten könnte. Die relativ

langwellige Lichtabsorption von (9-A), 460 nm, kann nur auf den Beitrag des Vinylogen (9-K), 629 nm, zurückgeführt werden.

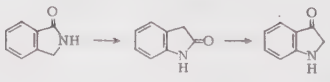
3. Beim Pyrrolbismetaindolon (4-A) ist unverkennbar, daß die Lichtabsorption und das Ladungsumordnungsmuster sehr stark von der Diamid-trien-Gruppierung (4-S) bestimmt wird. Die Ladungsumordnung der Vinylog-Teilstruktur (4-K) ist in (4-A) nur noch schwach zu erkennen. Bei (4-A) wie auch bei (4-S) fällt auf, daß die seitliche Doppelbindung eine Akzeptorfunktion ausübt, während die Amidgruppe insgesamt eher als Donor wirkt, wobei im Unterschied zu (9-S) auch die NH-Gruppe von (4-S) einen größeren π-Elektronenteil beisteuert.

Diese Feststellungen gelten nicht nur für die eben erörterten, sondern sinngemäß für alle Pyrrolindigoisomeren (siehe hierzu die Moleküldiagramme im Anhang 6.1, wo ein zu den vorgenannten Punkten 1. bis 3. gleichartiger, jedoch numerischer Vergleich der Bindungsordnungen, Ladungsdichten und Absorptionswerten λ_{max} ($S_o \longrightarrow S_1$) von den ringgeschlossenen Systemen (4) bis (9) und (4-A) bis (9-A) mit denen von offenen Systemen vom Typ (K), (M) und (S) angestellt wurde):
Nur in dem Ausmaß, wie die Eigenschaften der Vinylog-Typen (K) in den zyklischen Verbindungen erhalten bleiben, findet man Lichtabsorptionen im Sichtbaren. Überwiegt dagegen in den zyklischen Verbindungen das Verhalten des entsprechenden Diamid-trien- oder (in schwächerem Ausmaß) das des entsprechenden Merocyanintyps, so beobachtet man nur eine relativ kurzwellige Lichtabsorption.
Dies läßt sich anschaulich auf folgende Weise deuten: Das Lichtabsorptionsverhalten der zyklischen Verbindungen kommt durch das Gegeneinanderwirken zweier Faktoren zustande. Einerseits bewirkt Anwesenheit der Gruppierung des Indigo-Stammchromophors (7-B) oder erst recht seiner Vinylogen langwellige Absorption, andererseits führt Amid-Verknüpfung durch Auxochromie-Inversion, aber auch peripherer Merocyanin-

Ringschluß (durch eine nur hier mögliche "vinyloge Auxochromie-Inversion") zur Hypsochromie. Das farberzeugende Prinzip des Indigo und seiner Verknüpfungsisomeren ist somit der Indigo-Grundchromophor und seine vinylogen Erweiterungen. Dieses Prinzip kommt jedoch nur dann farbgebend zu Geltung, wenn der Einfluß des zweiten oben genannten Faktors gering ist.

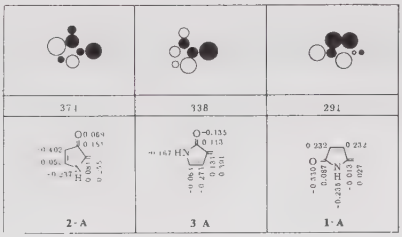
1.5 Zusammenhänge zwischen der Lichtabsorption der Pyrrolindigo-Isomeren und ihrer "Hälften"

Wie eingangs gezeigt, lassen sich die Indigo-Verknüpfungsisomeren formal aus jeweils zwei (gleichen oder unterschiedlichen) "Hälften" (1), (2) und (3) aufbauen. Es erscheint interessant zu prüfen, ob auch die Eigenschaften dieser "Hälften" mitbestimmend sind für das Verhalten der daraus zusammengefügten "Dimeren". Es fällt auf, daß die drei am langwelligsten absorbierenden Verknüpfungsisomeren (7), (8) und (5) jeweils einen Indoxyl-Teil (2) enthalten. Unter den drei Indigoisomeren (9), (6) und (4), bei denen Donor- und Akzeptor-Gruppen ausschließlich als Amid vorliegen, absorbieren diejenigen am langwelligsten, die einen Oxindol-Teil (3) besitzen. Die Anwesenheit eines Phthalimidin-Restes (1) in den Isomeren (5), (6) und (4) ist offensichtlich mit einer relativ kurzwelligen Absorption verbunden. Ordnet man die Teile (1), (2) und (3) in der Weise, wie sie eine zunehmende Farbigkeit in den Isomeren (4) bis (9) hervorrufen, so ergibt sich folgende Aufreihung:



1 3 2

Es stellt sich die Frage, wie der Befund, daß auch die Untereinheiten (1), (2) und (3) als Träger von Farbigkeit auftreten können, mit den bisher entwickelten Vorstellungen zu vereinbaren ist.
Für unsere Betrachtungen zogen wir wiederum exemplarisch die drei symmetrischen Pyrrolindigo-Isomeren (7-A), (9-A) und (4-A) heran, denen wir als Untereinheiten die drei entsprechenden Methylenpyrrolinone (2-A), (3-A) und (1-A) gegenüberstellten (s. Tab. 5).



Tab. 5: Errechnete PPP-Daten - langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) und Ladungsdichteänderungen Δq^* ($S_0 \longrightarrow S_1$) - der drei Methylenpyrrolinone (2-A), (3-A) und (1-A)

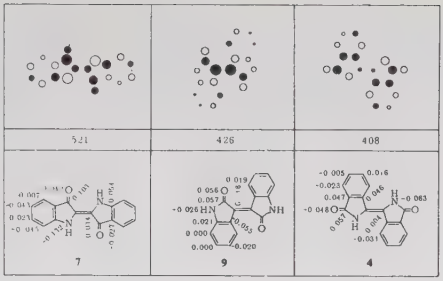
Vergleicht man die Ladungsumordnungsmuster der drei "Hälften" (2-A), (3-A) und (1-A) mit den zugehörigen "Dimeren" (7-A), (9-A) und (4-A) (s. Abschnitt 1.3), so findet man eine ausgeprägte Ähnlichkeit. Man kann hieraus folgern, daß die Elektronenstruktur der drei Isomeren (7-A), (9-A) und (4-A) weit mehr durch die relative Anordnung der Ringelemente (NH, CO und zwei C=C-Doppelbindungen) in (2-A), (3-A) und (1-A) als durch die Verknüpfung von (2-A), (3-A) und (1-A) zu den "Dimeren" festgelegt ist. Anders verhält es sich mit den Farbeigenschaften:

Die "Hälften" (2-A), (3-A) und (1-A) sind nur insoweit Träger von Farbigkeit, als sie aufgrund ihrer Elektronenstruktur befähigt sind, den charakteristischen indigoiden Typ des Grundchromophors (7-B) bzw. seiner Vinylogen aufzubauen.

Es wurde geprüft, ob sich das hier vorgelegte "Aufbauprinzip" auch auf andere Farbstoffe anwenden läßt. Die Gruppe der Pechmann-Farbstoffe [40] und deren kurzwelliger absorbierenden Gerüstisomeren scheint ein geeignetes Untersuchungsobjekt dafür zu sein.

1.6 Die Lichtabsorption der Benzoformen (4) bis (9)

Wie bereits ausgeführt (s. 1.2), besitzen die Benzolringe nur eine untergeordnete Bedeutung für die Farbigkeit der Indigoisomeren (4) bis (9). Es wurde versucht, diese bislang nur aus Lichtabsorptionsvergleichen gewonnene Aussage weiter zu konkretisieren.
Wenn diese Vorstellung zutrifft, so ist zu fordern, daß die Anellierung zweier Benzolringe an die seitlichen Doppelbindungen der Pyrrolindigo-Isomeren nur eine schwachen Änderung ihrer π-Elektronenstruktur bewirkt. Es wurde geprüft, wie groß die Veränderungen sind, die durch die Dibenzo-Anellierung der Pyrrolsysteme (4-A) bis (9-A) zu (4) bis (9) eintreten. Dazu wurden die Ladungsumordnungsmuster der drei symmetrischen Isomeren (7), (9) und (4) exemplarisch herangezogen und mit denen von (7-A), (9-A) und (4-A) aus Tab. 3 verglichen.



Tab. 6: Errechnete PPP-Daten - langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) und Ladungsdichteänderungen Δq^* ($S_o \longrightarrow S_1$) - von Indigo (7) und seinen beiden symmetrischen Isomeren (9) und (4)

Man stellt fest, daß durch die Dibenzo-Anellierung zwar die langwelligsten Banden verschoben werden, die Charakteristik des jeweiligen Absorptionstyps jedoch erhalten bleibt. Die geringen Modifizierungen in der Elektronenstruktur entsprechen den beobachteten und berechneten Farbverschiebungen.

Von den drei Isomeren (7), (9) und (4) besitzt Indigo (7) ein Ladungsumordnungsmuster, das sich von dem seiner Pyrrolform (7-A) relativ stark unterscheidet. Ist im Pyrrolindigo (7-A) die Ladungsabgabe von der 4-Position aus noch besonders hoch, so ist diese von der entsprechenden Position des Indigo (7) aus nur noch gering. Die Akzeptorfunktion der Carbonylgruppe ist bei (7) stärker ausgeprägt als bei (7-A). Diese Befunde lassen darauf schließen, daß beim Indigo (7) die Ladungsverschiebung von N nach CO über die beiden seitlichen Doppelbindungen der Fünfringe im Vergleich zum Pyrrolindigo (7-A) erheblich abgeschwächt ist. Man findet insgesamt, daß der indigoide Typ, wie er im Grundchromophor (7-B) bzw. seinen Vinylogen vorliegt, in (7) stärker als in (7-A) ausgebildet ist. Daher ist verständlich, daß der Indigo (7) langwelliger als der Pyrrolindigo (7-A) absorbiert.

Die Dibenzo-Anellierung des Pyrrolisoindigo (9-A) und des Pyrrolbismetaindolon (4-A) verursacht im Vergleich zu (7-A) nur geringe Veränderungen in der Elektronenstruktur. Daher erübrigt sich in diesen beiden Fällen eine eingehendere Diskussion.

1.7 Diskussion der Ergebnisse anhand des Polymethin-Konzeptes

In einer Reihe von Arbeiten [39,41,42] vertreten Dähne et al. die Auffassung, daß die langwellige Lichtabsorption der indigoiden Farbstoffe auf die Anwesenheit von Polymethin-Strukturelementen zurückzuführen ist. Es wurde zu dieser Auffassung schon verschiedentlich Stellung genommen [29,6,7]; die hier vorgelegten Ergebnisse gestatten es, die von Dähne entwickelte Konzeption erneut zu überprüfen.
Die besonders langwellige Lichtabsorption des Indigo entsteht nach Dähne durch einen Kopplungseffekt mehrerer Polymethin- (bzw. Merocyanin-) Einheiten [41,39]; dadurch bedingt soll es innerhalb der Polymethin-Ketten zu einer Annäherung an den idealen Chromo-Zustand kommen, der an den folgenden Kriterien zu erkennen ist [43,42]:

1. Ein beträchtlicher Anteil der Ladung des Donors geht bereits im Grundzustand auf die Kettenatome und besonders auf die Akzeptor-Endgruppe über.
2. Entlang der Polymethin-Kette wechseln sich die Defekt- und Überschuß-π-Elektronenladungen δq_μ ständig ab [x].
3. Im Grundzustand ist ein hoher Bindungsausgleich entlang der Polymethin-Einheiten festzustellen. Diese Bindungsanordnung verändert sich beim Übergang zum ersten Anregungszustand nur unwesentlich.

---

[x] $\delta q_\mu = q_\mu - Z_\mu$, wobei Z_μ die absolute Ladung des seiner π-Elektronen entblößten Zentrums μ ist.

Es wurde versucht, diese Merkmale am Pyrrolindigo (7-A), am 1,4,5,8-Tetrahydro-1,5-naphthyridin-4,8-dion (7-F) sowie an deren zugehörigen Indigo-Grundchromophor-Vinylogen (7-K), (7-K'), (7-E), (7-E') festzustellen (s. Tab. 7), und dabei wurde beobachtet, daß zwischen den Moleküleigenschaften der Vinylogen (7-K), (7-K'), (7-E), (7-E') und der Isomeren (7-A), (7-F) deutliche Unterschiede bestehen:
Die Vinylogen (7-K), (7-K'), (7-E), (7-E') zeigen keine Alternanz der Defekt- und Überschußladungen entlang den Positionen 1,5,4,3,6 (äußere Kette) und 1,2,2a,3(a),6(a) (zentrale Kette). Dies hängt einerseits mit der schon geschilderten Funktion der seitlichen Doppelbindungen zusammen (s. Abschnitt 1.3), andererseits ist dies durch den symmetrischen Aufbau der Vinylogen bedingt [42]. Bei (7-K), (7-K'), (7-E), (7-E') tritt im Grundzustand nur eine mäßige Ladungsverschiebung von der Donor- zur Akzeptor-Gruppe ein. Diese Eigenart besitzt bereits der Indigo-Grundchromophor (7-B), die Stammverbindung der Vinylogen [31]. Die Vinylogen (7-K), (7-K'), (7-E), (7-E') zeigen insgesamt nur einen geringen Bindungsausgleich; beim Übergang zum ersten Anregungszustand sind teilweise recht erhebliche Bindungsänderungen zu beobachten. Obwohl diese Charakteristik der Vinylogen keinesfalls dem Polymethin-Zustand entspricht, liegt ihre errechnete Lichtabsorption weit im langwelligen Gebiet.
Im Gegensatz zu den Vinylogen stellt man bei den beiden ringgeschlossenen Verbindungen (7-A), (7-F) entlang den Positionen 5,4,3,6 eine gewisse, wenn auch ungleichgewichtige Alternanz der Defekt- und Überschußladungen fest. Für beide Isomeren ist kennzeichnend, daß ein größerer Landungstransfer von der Donor- auf die Akzeptor-Gruppe eintritt. Ihre π-Elektronenstruktur ist dadurch stärker polar als die der Vinylogen. Von allen aufgeführten Verbindungen zeigt (7-F) den größten Bindungsausgleich und die stärkste Polarität und entspricht damit in seiner gesamten Charakteristik noch am ehesten einem Polymethin. Entgegen den daraus abzuleitenden Schlußfolgerungen absorbiert diese Verbindung jedoch

	7-K′	7-K	7-A	7-F	7-E	7-E′
λ_{max} [nm]	542	589	502	317	617	573
Positionen	Überschuß- und Defektladungen im Grundzustand					
μ		0.497	0.502	0.577	0.499	
6		−0.266	−0.244	−0.230	−0.268	
3		0.024	0.139	0.082	−0.027	0.128
4	0.138	0.018	−0.020	−0.028	−0.018	0.022
5	0.019	−0.229	−0.395	−0.447	−0.235	−0.371
1	−0.359	0.040	0.018	0.046	0.049	0.074
2	0.063	0.040	0.018	0.046	0.049	0.074
2a	0.063	0.266	−0.244	−0.230	−0.268	−0.319
3(a)	−0.326	0.497	0.502	0.577	0.499	0.467
6(a)	0.465					
	Bindungsordnungen im Grundzustand					
	Änderungen der Bindungsordnungen beim Übergang zum 1. Anregungszustand					
6,3		0.760 −0.077	0.735 −0.068	0.703 −0.029	0.763 −0.086	
3,4		0.322 −0.086	0.440 −0.019	0.468 −0.003	0.326 −0.088	
4,5	0.892 −0.067	0.942 −0.097	0.804 −0.075	0.772 −0.125	0.939 −0.097	0.882 −0.075
5,1	0.431 0.060		0.485 0.045	0.535 0.084		0.442 0.065
1,2	0.424 0.051	0.453 0.174	0.459 0.056	0.464 0.113	0.453 0.172	0.432 0.039
2,2a	0.678 −0.174	0.663 −0.195	0.692 −0.205	0.664 −0.115	0.667 −0.192	0.671 −0.188
2(a),3(a)	0.380 0.103	0.382 −0.006	0.316 0.096	0.386 −0.066	0.376 −0.004	0.381 0.105
3(a),6(a)	0.822 −0.147	0.760 −0.077	0.735 −0.068	0.703 −0.029	0.763 −0.086	0.820 −0.122

Tab. 7: PPP-Daten von den beiden Isomeren (7-A) und (7-F) sowie von deren Untersystemen (7-K), (7-K′), (7-E) und (7-E′): Bindungsordnungen p_μ, Überschuß- und Defekt-Ladungen δq_μ im Grundzustand; Änderungen der Bindungsordnungen p_μ beim Übergang zum 1. Anregungszustand

recht kurzwellig ($\lambda(PPP)_{ber.}$ = 317 nm).
Die aufgezeigten Zusammenhänge führen somit zu der Erkenntnis, daß die Farbe der Indigo-Strukturverwandten nicht mit dem Polymethin-Konzept zu erklären ist; sie beruht vielmehr auf einem besonderen Anordnungstyp, wie er im Grundchromophor (7-B) und seinen vinylogen Erweiterungen vorliegt.

1.8 Das Rechenverfahren

Es wurde das von Klessinger [29] eingerichtete PPP-Programm benutzt; dabei übernahmen wir die darin intern festgelegten PPP-Parameter unverändert. Lediglich bei den geometrischen Daten nahmen wir einige Veränderungen vor. Zur Eingabe einer idealisierten Geometrie benutzten wir die folgenden Bindungslängen und Winkel (s. Tab. 8, Seite 28).

Die exozyklischen Bindungen (C=O und $C=C_{zentral}$) wurden jeweils in die Winkelhalbierenden der beiden angrenzenden Bindungen gelegt. Für den anellierten Benzolring behielten wir die getroffenen Festlegungen der C-C-Bindungslängen bei, wobei der gemeinsamen Bindung zwischen Benzol- und Heteroatomring Doppelbindungscharakter zuerkannt wurde.

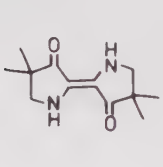
Art der Bindung		Bindungslänge [Å]
formale C—C-Doppelbindung	C=C	1.39
formale C—C-Einfachbindung	C–C	1.42
C—N-Bindung eines Enamins		1.38
C—N-Bindung eines Amids		1.33
C—O-Bindung eines Vinylketons		1.22
C—O-Bindung eines Amids		1.23

innere Winkel	im	5-Ring	6-Ring
an der CO-Gruppe		106°	119°
an der exocyclischen Doppelbindung		109°	
am Stickstoff			126°
im Benzol			120°

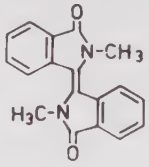
Tab. 8: Bindungslängen und innere Winkel zur Eingabe einer idealisierten Geometrie

2. Orientierende Überlegungen zur Realisierbarkeit der geplanten Reaktionen

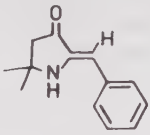
Zur Stützung und Absicherung von theoretischen Ergebnissen wurden in dieser Arbeit drei Verbindungen, das 4,4,4′,4′-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3′-dion (VII), das N,N′-Dimethyl-bismetaindolon (XIX) und das 5,5-Dimethyl-2-benzyliden-pyrrolidin-3-on (XXVII) erstmalig dargestellt.



(VII)

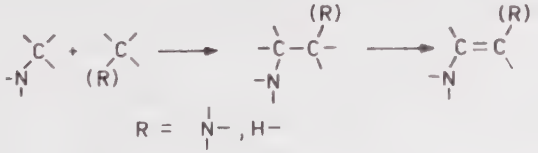


(XIX)



(XXVII)

Da hierzu neue Synthesewege gefunden werden mußten, war eine eingehende Voruntersuchung, auf welchem Wege diese Verbindungen gewonnen werden konnten, notwendig.
Das von der Konstitution her naheliegendste Syntheseprinzip war die Verknüpfung von zwei Teilstücken über eine zentral liegende, exozyklische Doppelbindung. Obwohl auf diese Weise schon viele indigoide Verbindungen dargestellt wurden, gaben vergebliche Versuche zur Synthese, vornehmlich eines Indigogrundchromophor-Systems, Veranlassung zu ausgedehnten Literaturrecherchen mit dem Ziel, eine Übersicht über alle Synthesemöglichkeiten zu erbringen, die auf einer C-C-Verknüpfung in α-Stellung zu einer Aminogruppe beruhen.



Die Literaturbeispiele sind auf den folgenden Seiten zusammengefaßt (Abb. 1 a, b, c, s. Seite 31, 32, 33).
Weitere Literaturhinweise zu den Abbildungen 1 a, b und c seien hier angefügt:

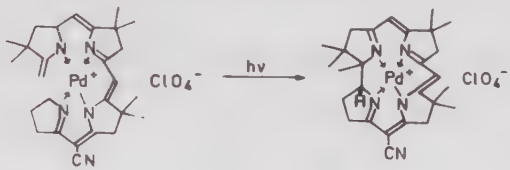
zu Beispiel 1: 44, 45
2: 46, 47
3: 48, 49, 50, 51, 52, 53
4: 54, 55, 56, 57, 30
5: 58
6: a) 59, 60, 61, 10
b) 62
c) 63
7: 64
8: 65, 66, 67
9: 68, 69, 70, 30
10: 71
11: 72, 73
12: 74

Schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt mußte eine Entscheidung darüber getroffen werden, inwieweit der in Aussicht genommene Syntheseweg, die Verknüpfung von zwei Teilverbindungen über eine C-C-Doppelbindung, Vorrang vor anderen alternativen Wegen erhalten sollte.
Sehr nahe lag der Gedanke, von einer geeignet substituierten Äthylen-Verbindung auszugehen und dann erst den Ringschluß vorzunehmen. Die Konsequenz eines solchen Vorgehens mußte jedoch sein, daß das Endprodukt aus einem Gemisch von zwei Gerüstisomeren bestand, deren Isolierung dann eine Trennoperation erforderte.
Die mit diesem letzten Schritt verbundenen Schwierigkeiten wurden erst im Laufe der präparativen Arbeiten richtig erkannt. Es stellte sich nämlich heraus, daß die außerordentlich große Oxydationsempfindlichkeit von Verbindungen in der Art von (VII), (XIX) und (XXVII) gegen Luftsauerstoff an die Chromatographie-Verfahren Anforderungen stellte, die praktisch nicht zu erfüllen waren.

1. Dimerisierung durch photolytische Dehydrierung

M. Pesaro
I. Felner-Caboga
A. Eschenmoser
Chimia 19, 566 (65)

2. photochemisch induzierte Cycloisomerisierung

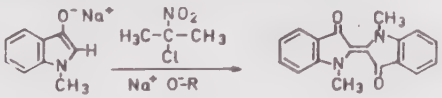


Y. Yamada
D. Miljkovic
P. Wehrli
B. Golding
P. Lölinger
R. Keese
K. Müller
A. Eschenmoser
Ang. Chemie 81, 301 (69)

3. reduktive Dimerisierung von Azomethinen (nach Art der Pinakon-Bildung)

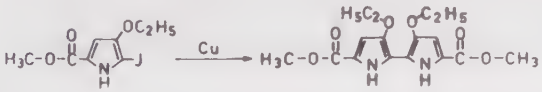
J. B. Bapat
D. St. C. Black
Austr. J. Chem. 21, 2497 (68)

4. oxydative Dimerisierung von Enolaten



G. Kaupp
Chem. Ber. 103, 990 (70)

5. Dimerisierung nach Art der Ullmann-Reaktion



H. Bauer
Chem. Ber. 100, 1704 (67)

Abb. 1a: Literaturbeispiele für C-C-verknüpfungen in α-Stellung zu einer Amino-Gruppe

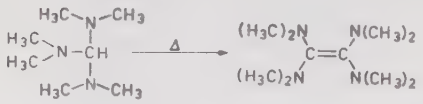
6.) Dimerisierung nach vorausgehender α-Eliminierung

a) thermische Dehydratisierung

A. Dunet
A. Willemart

C.R.h.S. Acad. Sci. 226, 1286 (48)

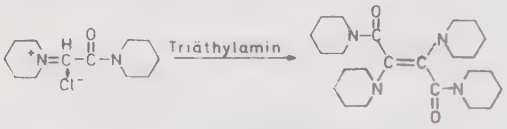
b) thermische Spaltung von Tris-dialkylamino-methanen



H. Bredereck
F. Effenberger
H.J. Bredereck

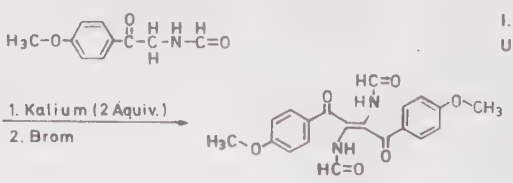
Ang. Chem. 78, 984 (66)

c) Basenreaktion von α-Halogenaminen



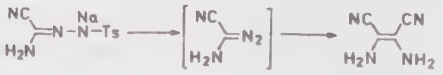
H. Groß
J. Glöde
D. Kunath
Tetrahedron Letters 1967, 4089

7.) „Dehydro"-Dimerisierung



I. Hagedorn
U. Eholzer
Chem. Ber. 98, 202 (65)

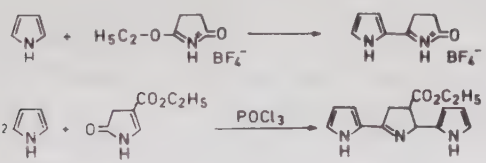
8.) thermische Zersetzung von α-Amino-diazo-Verbindungen



R.E. Moser, J.M. Fritsch
T.L. Westman, R.M. Kliss
C.N. Matthews
J. Amer. chem. Soc. 89, 5673 (67)

Abb. 1b: Literaturbeispiele für C-C-Verknüpfungen in α-Stellung zu einer Amino-Gruppe

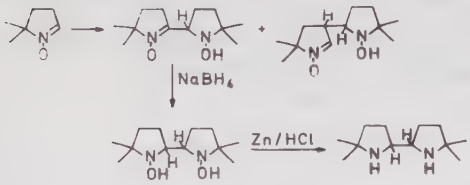
9.) Reaktionen von N-Heterocyclen
(mit nucleophilen Zentrum in α-Stellung zur Aminogruppe)



H.H.Wasserman
M. Eberle
J.org.Chem. 32, 497(67)

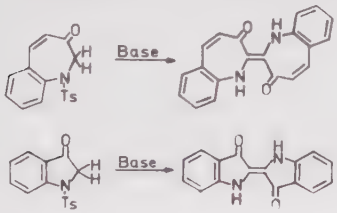
J. Bordner
H. Rapoport
J. org. Chem. 30, 3824(65)

10.) basisch katalysierte Dimerisierung von cyclischen N-Oxyden



R.F.C. Brown
V.M. Clark
M. Lamchen
Sir Alexander Todd
J. Chem. Soc. 1959, 2116

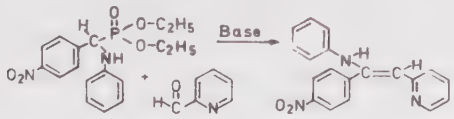
11.) Basenreaktion von α-Tosylamido-ketonen



E.D.Hannah
W.C. Peaston
G.R. Proctor
J. Chem. Soc. (C) 1968, 1280

W. Hampel
J. prakt. Chem. 311, 78(69)

12.) Horner-Variante der Wittig-Reaktion



H. Zimmer
J.P. Bercz

Liebigs Ann Chem. 686, 114(65)

Abb. 1c: Literaturbeispiele für C-C-Verknüpfungen in α-Stellung zu einer Amino-Gruppe

Die präparative Arbeit wurde deshalb letztlich allein auf das Ziel der C-C-Verknüpfung in α-Stellung zu einer Amino-Gruppe ausgerichtet.
Es galt nun, die aufgefundenen Literaturbeispiele für die eigenen Ziele nutzbar zu machen. Da das Interesse hier zunächst nicht so sehr darauf gerichtet war, genaue Darstellungsvorschriften herauszufinden, als vielmehr Anregungen zur Lösung spezieller präparativer Zielsetzungen zu gewinnen, war es zweckmäßig, die methodische Vielfalt zu ordnen. Die präparativen Erfordernisse legten eine Klassifizierung nach den an den Umsetzungen beteiligten reaktiven Agenzien nahe (in einigen Fällen war man dabei auf Vermutungen angewiesen).

Unter Verzicht auf mechanistische Details ließen sich vier Hauptgruppen von Methoden unterscheiden:

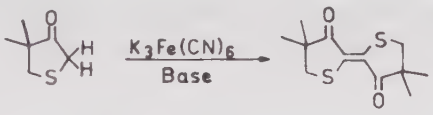
a) die Radikal-Methode (s. Abb. 1a)
b) die Amino-Carben-Methode (s. Abb. 1b)
c) die Aldimin- (oder Ketimin-) Methode (s. Abb. 1c)
d) die Ylid-Methode (s. Abb. 1c, letztes Beispiel)

Das weitere Vorgehen bei der Syntheseplanung hing davon ab, wie man die Möglichkeiten beurteilte, eine der Verbindungen (VII), (XIX) oder (XXVII) nach einer der genannten Methoden a, b, c oder d zu synthetisieren, und wie man den Aufwand einschätzte, ein für eine bestimmte Methode geeignetes Vorprodukt darzustellen. Die Erörterung dieses Fragenkomplexes mußte getrennt für die drei Verbindungen (VII), (XIX) und (XXVII) geschehen.

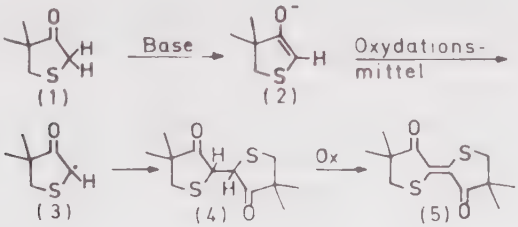
2.1 Die Ausgangssituation für die Darstellung eines "Urindigo"-Systems in der Art von (VII)

a) Die Radikalmethode

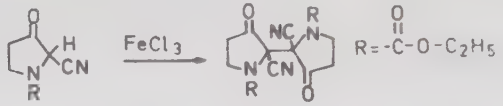
Die Arbeiten von H. Hermann [6] hatten eine gewisse Orientierung, wie ein "Urindigo"-System darzustellen ist, erbracht. Ihm gelang es, das 4,4-Dimethyl-thiolanon-3 durch eine im basischen Medium durchgeführte Oxydation in das 3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-trans-2,2'-bithiolanyliden zu überführen.



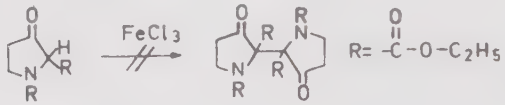
Die Dimerisierung verläuft nach Ansicht von H. Hermann und anderer Autoren [6,75,76] über die Radikalstufe. Die einzelnen Reaktionsschritte - Basenreaktion des Thiolanons (1) zum Enolat (2), Bildung des Radikals (3) aus (2) mittels des zugesetzten Oxydationsmittels, Dimerisierung von zwei Radikalen (3) zur Leukostufe (4) und weitere Oxydation zum Bithiolanyliden-dion (5) - sind in dem folgenden Schema dargestellt.



Die oxydative Dimerisierung schien auch in der Pyrrolidinon-Reihe anwendbar zu sein. H. Rapoport und Mitarbeiter [57] haben über die erfolgreiche Dimerisierung des 1-Äthoxycarbonyl-2-cyano-pyrrolidin-3-on berichtet.



Aber bereits bei einem entsprechenden Pyrrolidinon, das anstelle der Cyano-Gruppe eine Carbonsäureester-Funktion in 2-Stellung besitzt, konnten dieselben Autoren keine Dimeren-Bildung mehr beobachten.

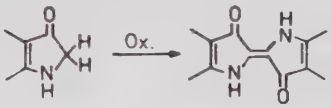


Trotzdem versuchte Hasenkamp [77] durch Variation der Oxydationsbedingungen und durch den Einsatz von besser geeigneten Pyrrolidinonen, z. B. von Äthoxycarbonyl-2-tert.-butoxycarbonyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on, eine Dimerisation zu erzwingen. Diese Versuche führten jedoch nicht zu dem angestrebten Ziel. Auch die chemische Abwandlung des obigen 1,1'-Diäthoxycarbonyl-2,2'-dicyano-2,2'-bipyrrolidin-3,3'-dion zu einem Urindigo-System mißlang.

An diesem Punkt konnte nur eine kritische Analyse der Ursachen für das Gelingen bzw. das Versagen der oxydativen Dimerisierung weiterhelfen.

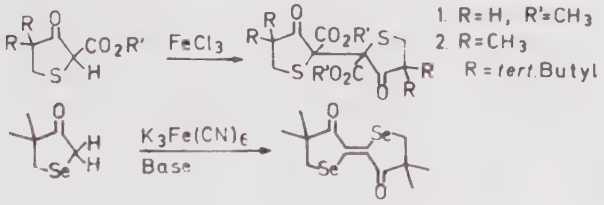
Es mußte auffallen, daß in den Fällen, in denen die Radikalstelle Teil eines größeren konjugierten Systems ist, eine Dimerisierung zu beobachten ist. Als Beispiele können die Indigo-Darstellung aus Indoxylen (s. Abb. 1a, 4. Beispiel)

und die Bildung des 2,3,2′,3′-Tetramethyl-pyrrolindigo aus 2,3′-Dimethyl-2-pyrrolin-4-on [30] angeführt werden.



Auch die reduktive Dimerisierung von bestimmten Azomethinen (s. Abb. 1a, 3. Beispiel), die nur gelingt, wenn sich an der Radikalstelle eine Phenylgruppe befindet, gehört hierher [48].

Nicht zu übersehen war auch, daß immer dann, wenn sich die Dimerisierungsstelle in Nachbarschaft zu einem Element der 3. und 4. Periode befand (z. B. S und Se), eine C-C-Verknüpfung leicht zu erzielen war. Die Darstellung von verschiedenen 2,2′-Bithiolanyl-Systemen [6,75,76] und von einem Seleno-Urindigo, dem 4,4,4′,4′-Tetramethyl-2,2′-biselenolan-yliden-3,3′-dion [7], sind Beispiele hierfür.



Nicht so klar zu erkennen war, ob Elektronen-Akzeptor-Gruppen, die zur Radikalstelle benachbart sind, in einem ursächlichen Zusammenhang mit guten Dimerisierungseigenschaften stehen. Ein wesentlicher Effekt dieser Gruppen scheint es zu sein, daß sie schon bei geringen Basenzusätzen eine

stärkere Enolat-Bildung ermöglichen, die sich im Sinne des Massenwirkungsgesetzes günstig auf die Radikalerzeugung auswirkt. Ein kleiner Beitrag zur Vergrößerung des mesomeren Systems muß bei den Elektronen-Akzeptor-Gruppen in Rechnung gestellt werden; entscheidener scheint es zu sein, daß es dabei zu einer starken Elektronen-Delokalisierung kommt.
Der phänomenologische Befund der Dimerisierungsvoraussetzungen ließ die Interpretation zu, daß das Gelingen der C-C-Verknüpfung von der Stabilität der beteiligten Radikale abhängt. Immer dann, wenn sich die Radikalstelle mit einem mesomeren System oder mit einer Einzelbindung mit freien Valenzorbitalen (electron-sharing conjugation) [78] in Konjugation treten kann, so daß durch den resultierenden Mesomeriegewinn ein größerer Grad an Stabilität erreicht wird, ist damit zu rechnen, daß eine Dimerisierung eintritt.
Ein wirkliches Verständnis für die Umsetzungen, die während der Oxydation ablaufen, ist nur durch eine genaue Analyse der Reaktionskinetik möglich. Solange hierfür noch keine Daten beigebracht worden sind, haben plausible Annahmen über den vermutlichen Reaktionsverlauf ihre Berechtigung.
Die folgende Vorstellung hat sicher einen realistischen Kern:
Der biomolekulare Prozeß der Dimerisierung kann nur dann zum Zuge kommen, wenn andere Prozesse, wie die monomolekularen Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen des Radikals, keinen großen Beitrag zu dem Gesamtreaktionsgeschehen leisten. Welchen Weg ein Radikal zur Absättigung einer freien Valenz einschlägt, hängt von seinem Energieinhalt ab. Die nicht resonanzstabilisierten, energiereichen Radikale werden hierbei die Tendenz haben, die von Natur aus schnellen Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen einzugehen.

Die entwickelten Vorstellungen sind in dem folgenden Schema zusammengefaßt:

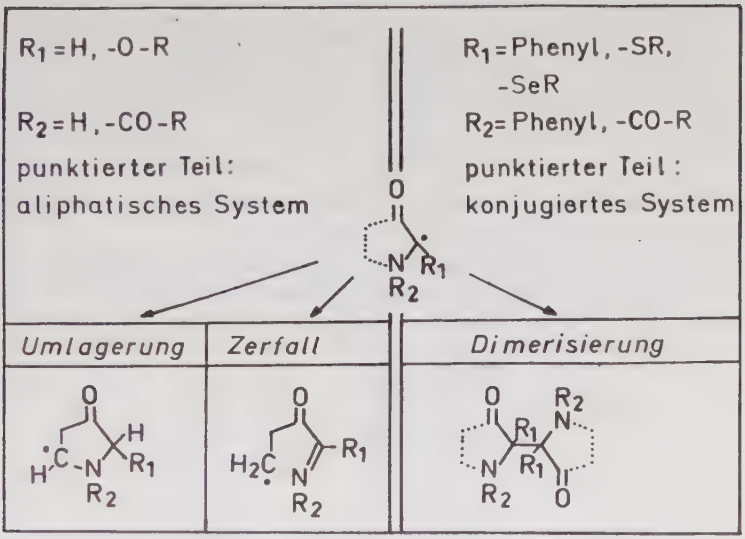


Abb. 2: Reaktionsschema zu Umsetzungsmöglichkeiten von α-Aminoketon-Radikalen

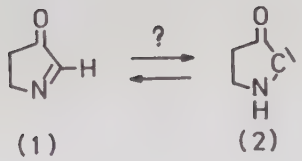
Wenig aussichtsreich erschien es, das gesteckte Ziel auf Umwegen zu erreichen. Denkbar war z. B., von 3-Pyrrolidinonen auszugehen, die die zur Stabilisierung der Radikalstufe notwendigen, funktionellen Gruppen besitzen. Neben der Schwierigkeit, geeignete Pyrrolidone zu synthetisieren, mußte das Problem gelöst werden, wie dann die funktionellen Gruppen wieder zu entfernen sind. Da es wenig ratsam schien, eventuelle Schwierigkeiten an das Ende einer langen Synthesekette zu legen, mußte der Weg über eine Radikaldimerisierung aufgegeben werden.

b) Die Amino-Carben- und die Aldimin-Methode

Das Interesse wandte sich nun den Methoden b und c (s. Abb. 1b und c, Seite 32 und 33) zu. Die Amino-Carben- und die Aldimin-Methode waren daraufhin zu untersuchen, inwieweit diese für die Darstellung eines Urindigo geeignet sind.
Bei der Auswertung der Literatur war festzustellen, daß die beiden Methoden b und c möglicherweise unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu behandeln sind.
In einer Untersuchung über die Bildungsweise des Blausäure-Tetrameren, dem Diaminomaleonitril [65,79],

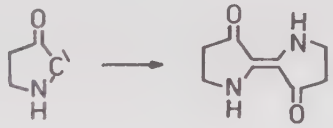
wurde die, von theoretischen Überlegungen gestützte Meinung vertreten [80], daß das Aminocyanocarben als ein wichtiges intermediäres Schlüsselprodukt anzusehen ist. Das Aminocyanocarben soll sich hiernach spontan durch eine Tautomerisierung aus dem Iminoacetonitril bilden.

Soweit es gestattet ist, die Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften der Cyano- und der Carbonyl-Gruppe in etwa gleichzusetzen, mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß ein -Ketoaldimin (z. B. in Form des 1-Pyrrolin-3-on (1)) ohne weiteres Zutun in ein Amino-keto-carben (z. B. in Form des Pyrrolidin-3-on-2-carbens (2)) übergeht.



(1) (2)

Da die Dimerisierungsneigung von Aminocarbenen aus der Literatur [81] bekannt ist, war hiermit die Möglichkeit zur Darstellung eines Urindigo aufgezeigt.



Die Konsequenz dieser Uberlegungen war, daß man unter den Zwischenverbindungen, die für eine Dimerisierung nach den Methoden b und c geeignet sind, diejenige auswählt, die am leichtesten darzustellen ist.
Es kamen Verbindungen aus den folgenden drei Stoffgruppen in Betracht:

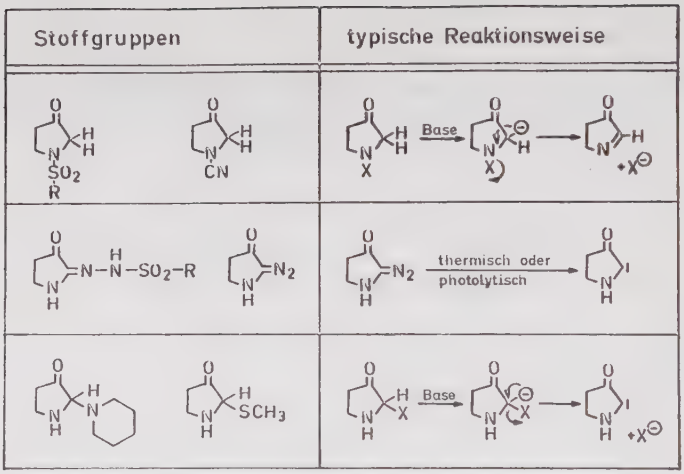


Abb. 3: Reaktionswege zu Δ^1-Pyrrolin-3-on bzw. Pyrrolidin-3-on-2-carben

Die Wahl fiel auf ein N-Tosyl-pyrrolidin-3-on, das von allen angeführten Verbindungen noch am einfachsten darzustellen schien.

2.2 Die Ausgangssituation für die Darstellung eines N,N'-disubstituierten Bismetaindolon (z. B. (XIX))

Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst des Bismetaindolon lassen sich oft überraschend einfach erhalten. Wie die Beispiele der folgenden Tabelle zeigen, genügt es, eine Verbindung von der Oxydationsstufe des Phthalsäureanhydrid unter bestimmten reduktiven Bedingungen umzusetzen.

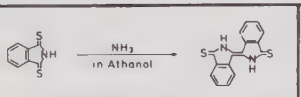
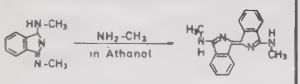
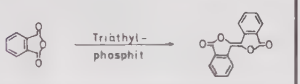
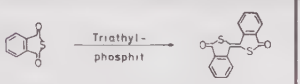
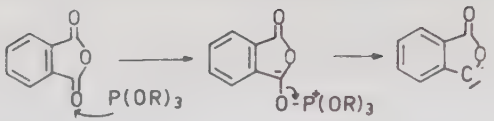
	H.D.K Drew D.B Kelly J.Chem.Soc. 1941,625	a
	J.A Elvidge J.H Golden J Chem Soc 1956,4144	b
	F.Ramirez H.Yamanaka O.H Basedow J Amer.Chem Soc.83,173(61)	c
	J.H Markgraf C.I Heller N.L Avery J Org Chem. 35,1589(70)	d
	J.C Porter Sir Robert Robinson M.Wyler J Chem Soc.1941,620	e

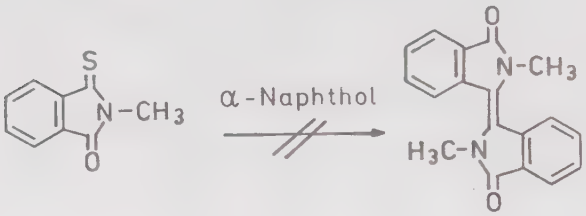
Abb. 4: Literaturbeispiele für die reduktive Dimerisierung von Phthalsäureanhydrid-Derivaten, Lit. a [82], b [59], c [83], d [84], e [85]

Für das Verständnis des Ablaufs dieser Umsetzungen ist die Kenntnis von mechanistischen Details nicht besonders wichtig. Der Grundtyp dieser Reaktionen ist die Reduktion auf die Stufe eines 3-substituierten Phthalids, Thiophthalids oder Phthalimidins mit nachfolgender Ausbildung einer Carben-Verbindung, von der aus dann die Dimerisierung erfolgt.

Z. B. nach Lit. [83]

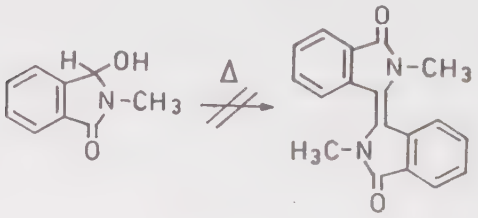


Der einfachste Weg zu einem N,N´-Dialkyl-bismetaindolon schien zu sein, ein N-Alkyl-monothiophthalimid [86,87], so wie beim Bismetaindolon [85], in einer reduktiven Schmelze umzusetzen (s. Abb. 4, Seite 43, letztes Beispiel).

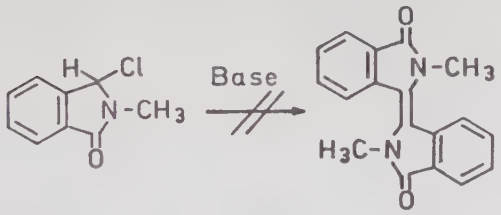


Entsprechende orientierende Versuche blieben jedoch ohne Erfolg.

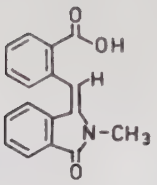
Eine Variante des Carben-Dimerisierungs-Konzeptes geht vom 3-Hydroxy-phthalimidin aus [10]. Es bedurfte einer Nachprüfung, ob durch den entsprechenden Einsatz des N-Methyl-Derivates das N,N´-Dimethyl-bismetaindolon darzustellen ist.



Zu der erwünschten Produktbildung kam es jedoch nicht. Auch ein intermediär dargestelltes 3-Chlor-N-methyl-phthalimidin reagierte bei Basenzusatz nicht in der erhofften Weise.

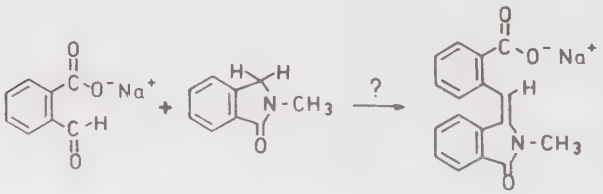


Angesichts dieser vielen vergeblichen Versuche zur Darstellung eines N,N'-disubstituierten Bismetaindolons ergab sich die Notwendigkeit, ein neues Synthesekonzept zu finden.
Dazu angestellte Überlegungen gingen von der wahrscheinlichen Ursache für das Versagen des Carben-Dimerisierungs-Konzeptes aus: Anhand von Kalottenmodellen und maßgerechten Zeichnungen konnte festgestellt werden, daß die coplanare Einstellung des Molekülverbandes sowohl für das cis- als auch das trans-N,N'-Dimethyl-bismetaindolon aus sterischen Gegebenheiten nicht möglich ist. Die hohen sterischen Erfordernisse für eine Dimerisierung vermeidet des Carben dadurch, daß es Solvolyse- oder Umlagerungsreaktionen eingeht. Allerdings bleibt unklar, wie diese Reaktionen genau ablaufen, da dazu keine Untersuchungen unternommen wurden.
Die präparative Zielsetzung mußte sich somit auf eine Verbindung richten, die zur Vermeidung von sterischer Hinderung nur einen der beiden Ringe des Bismetaindolons enthält, die aber durch die Art der funktionellen Gruppen nachträglich eine Ringbildung leicht und in eindeutiger Weise möglich macht.
Somit ergab sich, daß das o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII) die geeignete Ausgangsverbindung für (XIX) ist

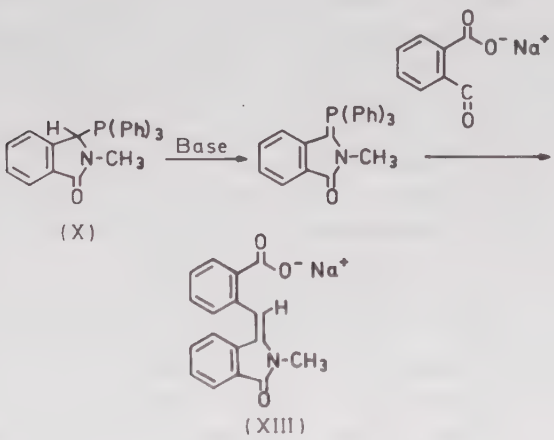


(XIII)

Der naheliegendste Weg zur Darstellung von (XIII) mußte in der Verknüpfung von zwei Teilverbindungen über eine mittlere Doppelbindung erblickt werden.
Vom N-Methyl-phthalimid als einer der möglichen Reaktionskomponenten für (XIII) sind aus der Literatur Umsetzungen mit organometallischen Verbindungen [88] und Phosphor-Yliden [89] bekannt. In dieser Kategorie von Verbindungen ist eine Carbonsäure-Funktion, die man für den zweiten Reaktionspartner fordern muß, nicht zu realisieren, bzw. sie führt zu einer Herabminderung der Reaktivität der Ylid-Gruppe. Somit scheidet der Weg über das N-Methyl-phthalimid aus.
Es galt nun, die präparativen Möglichkeiten zu untersuchen, die sich ergeben, wenn man von N-Methyl-phthalimidin ausgeht. N-Methyl-phthalimidin selbst ist kaum als Nucleophil in Reaktion zu bringen. Der entsprechende Reaktionspartner, das Natrium-Salz der Phthalaldehydsäure (die freie Säure liegt als Hydroxyphthalid vor [90,91], s. NMR-Spektrum in Abschnitt 6.3), ist aufgrund der Aldehyd-Gruppe ein gut reagierendes Elektrophil.



Eine Umgehung der mangelhaften Reaktionsbereitschaft des Phthalimidons bot sich durch den Übergang zu seinem Phosphoran an, das dann mit dem Natrium-Salz der Phthalaldehydsäure in einer Wittig-Reaktion das gewünschte Produkt ergeben sollte.



(X) (XIII)

Zunächst mußte der Frage nachgegangen werden, ob das angestrebte Phosphonium-Salz (X) überhaupt darstellbar ist. Literaturrecherchen für Phosphonium-Salze, die in α-Stellung eine Amino-Gruppe tragen, ergaben, daß Verbindungen dieser Art nur eine eingeschränkte Existenz haben: Ein von Böhme bei tiefen Temperaturen erhaltenes Reaktionsprodukt zwischen einem α-halogenierten Alkylamin und Triphenylphosphin zerfiel bei Zimmertemperatur wieder in die Ausgangskomponenten [92].

$$(R)_2N\text{-}CH_2\text{-}Cl + P(Ph)_3 \rightleftharpoons (R)_2N\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{P}(Ph)_3\,Cl^-$$

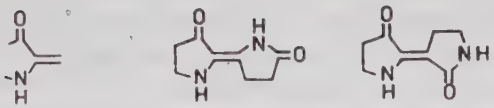
Offensichtlich ist der Elektronenschub der Amino-Gruppe auf das durch die Phosphonium-Gruppe acidifizierte Kohlenstoff-Atom zu groß, als daß daraus eine C-P-Bindungsspaltung resultieren konnte (s. Pfeile in der obigen Darstellung).

Da andererseits jedoch Phosphonium-Salze mit Substituenten, die geringere Elektronen-Donator-Eigenschaften aufweisen, bekannt waren [93,94], bestand begründete Aussicht, daß auch ein N-substituiertes Phthalimidin-Phosphonium-Salz dargestellt werden konnte.
Eine wichtige Vorbedingung für das Gelingen der Wittig-Reaktion war, daß geeignete Reaktionsbedingungen gefunden wurden, unter denen die Komponenten die gewünschte Umsetzung eingingen. Die Anwesenheit von Carbonamid-Gruppen in dem einzusetzenden Phosphonium-Salz machte es vor allem notwendig, daß die zur Bildung der Ylide benutzte Base nur geringe nucleophile Eigenschaften besaß; andererseits war darauf zu achten, daß die Basenstärke nicht zu gering war, da die zum Einsatz kommenden Phosphonium-Salze nicht zu der Gruppe von Wittig-Reagenzien gehören, für die eine leichte Ylid-Bildung charakteristisch ist (z. B. die α-Acyl-Phosphonium-Salze).

Eine in der Literatur beschriebene Variante der Wittig-Reaktion kam diesen Forderungen entgegen [95,96]. Das hierbei eingesetzte Aldimin , das 1,5-Diaza-bicyclo(4.3.0)nonen-5 (DBN), besitzt in polaren, aprotonischen Lösungsmitteln eine hohe Basizität bei gleichzeitiger, geringer Nucleophilie.

2.3 Die Ausgangssituation für die Darstellung von Verbindungen, die ein Pyrrolidin-3-on-2-yliden-System enthalten

Bei der Ermittlung des farbgebenden Prinzips des Indigo durch quantenmechanische Berechnungen spielte ein an der zentralen Doppelbindung halbierter Urindigo, das sogenannte Knott-System [24], eine besondere Rolle. Dieses Teilsystem ist auch in zwei Urindigo-Verknüpfungsisomeren enthalten, deren Farbeigenschaften von Interesse sind.

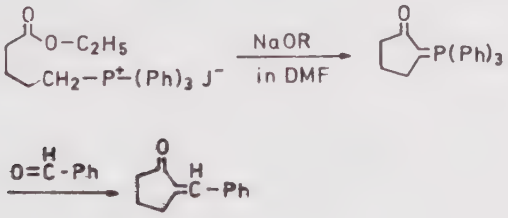


Knott-System „Urindigo"-Isomere

Als Ausgangspunkt war ein Pyrrolidin-3-on wünschenswert, das auch ohne die Anwesenheit von schwer eliminierbaren Gruppen, die bei den weiteren Umsetzungen stören würden, über ein potentiell nucleophiles Zentrum in 2-Stellung verfügt.

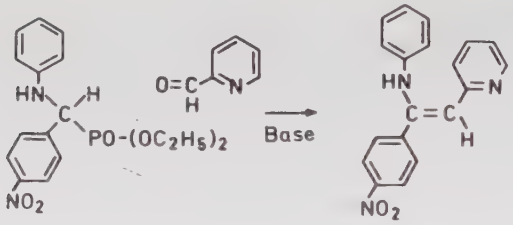
Diesen Anforderungen konnten die durch Diekmann-Kondensation von Amino-biscarbonsäureestern [57] oder durch Aminolyse von 1,4-Dibrom-2-ketonen [97] gewonnenen Pyrrolidin-3-one nicht in vollem Umfange genügen.

Ausgangspunkt der eigenen Überlegungen war eine schon beschriebene Reaktion [98,99], die Darstellung von α-Alkylidencyclopentanonen aus δ-Carbalkoxyalkyl-phosphonium-Salzen über die intermediären 2-Keto-cyclopentyliden-phosphorane.

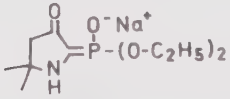


An eine Übertragung dieser Darstellungsweise auf den heteroatomanalogen Fall war nicht zu denken, da, wie schon in Abschnitt 2.2, S. 47, ausgeführt, die entsprechende Ausgangsverbindung, ein α-Amino-methylen-triphenyl-phosphonium-Salz,

nicht darstellbar ist. Ein Ausweg ergab sich, als anhand von Literaturrecherchen deutlich wurde, daß α-Aminophosphonsäureester stabile Verbindungen sind [100,101,102], die genau wie die Phosphonsäureester selbst in der nach Horner benannten Reaktion eingesetzt werden können.



Damit schien die Darstellung der gewünschten, reaktiven Zwischenverbindung (XXVI), eines Pyrrolidin-3-ons mit einer Phosphonsäureester-Gruppe in 2-Stellung, gesichert zu sein.



(XXVI)

Durch Umsetzung von geeigneten Carbonyl-Verbindungen mit (XXVI) ergab sich die Möglichkeit, einige Verbindungen darzustellen, die für die zu behandelnden Farbprobleme von Interesse sind.

3. Die Verwirklichung der geplanten Reaktionen

Nach Planung der Darstellungswege für (VII), (XIX) und (XXVII) konnte die präparative Arbeit in Angriff genommen werden, über die in diesem Abschnitt berichtet wird. Die Kommentierung der Reaktionen stützt sich dabei auf das gesammelte experimentelle und spektroskopische Material, das zum größten Teil in den Versuchsbeschreibungen (s. Abschnitt 6.2) und in den Spektrensammlungen (s. Abschnitt 6.3 → 6.5) niedergelegt ist; außerdem greift sie auf Literaturangaben zurück.

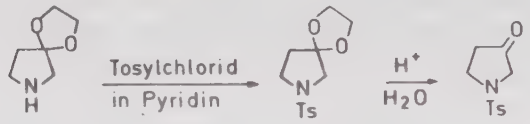
3.1 Die Darstellung des Indigogrundchromophor-Systems (VII)

Aus Abschnitt 2.1 ging hervor, daß die Darstellung des Indigogrundchromophor-Systems über ein N-Tosyl-pyrrolidin-3-on erfolgen sollte. Verschiedene Gründe sprechen nun dafür, ein 4,4-Dimethyl-Derivat anzustreben:

1. Vergleiche mit dem heteroatomanalogen 4,4-Dimethyl-thiolan-3-on werden erleichtert. Von Vorteil ist auch, daß dann (VII) in seinem Kohlenstoffgerüst vollständig mit dem von Hermann [5,6] dargestellten Grundchromophor-System des Thioindigo übereinstimmt.
2. Unerwünschte Nebenreaktionen, die von einer Carbanionenbildung in 4-Stellung des N-Tosyl-pyrrolidin-3-on ausgehen könnten, werden ausgeschaltet.
3. Additionsreaktionen an die Carbonyl-Gruppe von (VI) sind aus sterischen Gründen erschwert, da die hierbei gebildeten Liganden mit den beiden Methyl-Gruppen in 4-Stellung in nahezu ekliptischer Konstellation stehen müßten (entsprechend der fast planaren Einstellung des Pyrrolidin-Ringes).

Die günstigste Einführung der beiden Methyl-Gruppen hängt entscheidend von der Methode zur Darstellung eines N-Tosyl-Pyrrolidin-3-on ab. Zunächst war daher ein allgemeiner Darstellungsweg für (VI) zu suchen. Hierzu boten sich zwei Möglichkeiten an:

1. **Einführung einer Tosyl-Gruppe in ein ketalisiertes Pyrrolidin-3-on mit nachfolgender saurer Ketalspaltung**



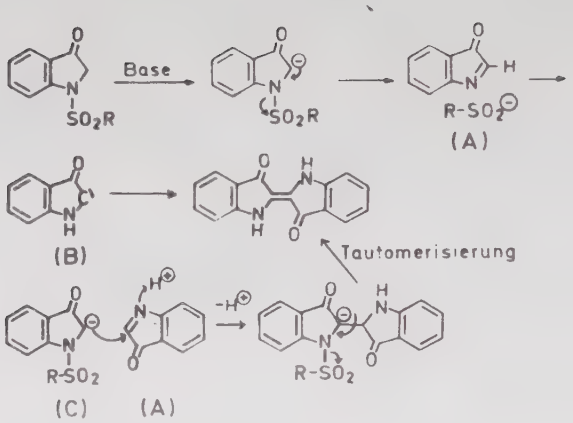
2. **Acidolytische Zersetzung von ß-Tosylamido-Diazoketonen**

Grundlage für die erste Methode ist das von Viscontini und Bühler [103,104] entwickelte Verfahren, das auf der Dieckmann-Zyklisierung von N-geschützten Amino-dicarbonsäureestern aufbaut [105]. Charakteristisch für die Darstellung eines ketalisierten Pyrrolidin-3-on ist, daß die Amino-Schutzgruppe nach der erfolgten Ketalisierung abgespalten wird und somit verloren geht. Die Benutzung der N-Tosyl-Schutzgruppe von Anfang an ist bei dieser Methode nicht möglich, da sie spätestens bei der Dieckmann-Zyklisierung abgespalten würde.

Bei der zweiten Methode sind die einzelnen der Zyklisierung vorangehenden Reaktionsschritte so geartet, daß die Tosyl-Gruppe die passive Rolle der N-Schutzfunktion erfüllen kann. Anschließend nimmt die Tosyl-Gruppe aktiv an einer Redox-Disproportionierung teil, wobei der Sulfinat-Rest abgespalten wird.

Schon aus der Gegenüberstellung dieser beiden Methoden ist zu erkennen, daß die letztere weniger aufwendig und durch die Doppelfunktion der Tosyl-Gruppe auch stilistisch vorzuziehen ist.
Es schien daher angebracht, das Syntheseziel über ein ß-Tosylamido-diazoketon zu erreichen (Methode 2). Der Reaktionsweg hierzu war durch eine Reihe von Arbeiten mit ähnlichen Darstellungsproblemen abgesichert.
Die angestrebte Zyklisierung über ein Diazoketon wurde schon verschiedentlich bei Synthesen Cumaranonen praktiziert [106 - 109]. Die Überführung einer Carbonsäure in ihr Säurechlorid in Gegenwart der Tosylamid-Gruppe und die anschließende Reaktion mit Diazomethan finden eine Parallele in der Umsetzung von N-Trifluoracetyl-aminosäurechloriden mit Diazomethan [110].

Auch die Kombination von Diazoketon-Darstellung in Anwesenheit einer Tosylamid-Gruppe und nachfolgender Zyklisierung durch Zersetzung des Diazoketons wurde bereits erfolgreich durchgeführt (Darstellung des N-Tosyl-indoxyls) [73]. Offensichtlich wurde die besondere Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung nicht richtig erkannt, wie sonst konnte eine Abspaltung der Tosyl-Gruppe bereits im schwach alkalischen Milieu als besonders bemerkenswert empfunden und auch die Gegenwart von Luftsauerstoff bei der beobachteten Indigo-Bildung als notwendig erachtet werden.
Mit Sicherheit beruht die besondere Reaktionsweise des N-Tosyl-indoxyls unter basischen Bedingungen auf einer Abspaltung eines p-Toluol-sulfinat-Anions (s. Reaktionsschema auf S. 54). Die Indigo-Bildung erfolgt dann entweder über eine spontane Tautomerisierung des bei der Reaktion entstandenen $\Delta^{1,2}$-Indolin-3-on (A) zu einem Indoxyl-2-Carben (B) und dessen anschließender Dimerisierung (s. Abschnitt 3.13) oder durch eine Reaktion des N-Tosyl-indoxyl-Anions (C) mit (A) mit nachfolgender Abspaltung eines weiteren Sulfinat-Restes.



Diese Vorstellungen finden sich durch ähnliche Beispiele aus der Literatur bestätigt (Pyrrole aus N-Tosyl-glycinester, Azabenzocycloheptenone und Dimere von diesen aus N-Tosyl-Vorprodukten) [111] bzw. [72].

4.11 Die Darstellung des N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on (VI)

Ausgangsverbindung für die Darstellung von (VI) war der Cyaneesigsäureäthylester, der durch zweifache Methylierung mit Methyljodid in absolutem Äthanol in den α,α-Dimethyl-cyanessigsäureäthylester überführt wurde (s. Abb. 5, S. 55). Die Reduktion der Cyano-Gruppe mit Wasserstoff und Ra-Ni als Katalysator wurde im Autoklaven ausgeführt. Der Amino-pivalinsäureäthylester wurde bereits auf die gleiche Weise dargestellt, obwohl nur explizite Vorschriften für analoge Verbindungen vorliegen [112].

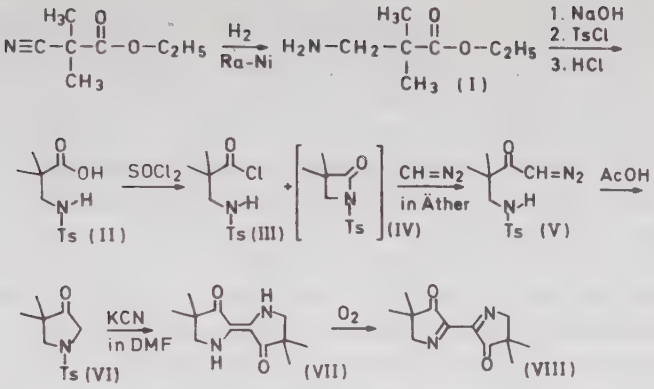


Abb. 5: Reaktionsschema zur Darstellung von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)

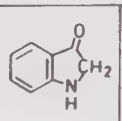
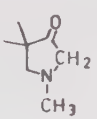
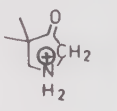
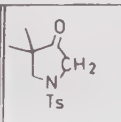
Die alkalische Verseifung des erhaltenen Amino-Pivalinsäureäthylesters (I) wurde mit der Tosylierung der Amino-Gruppe gekoppelt. Tosylchlorid wurde in fester Form in das Reaktionsgemisch gegeben. Durch die dosierte Zugabe von Natronlauge und durch die Einhaltung einer bestimmten Temperaturgrenze (bis 60°) konnte die Reaktion so gesteuert werden, daß es in der Hauptsache zu der gewünschten Tosylamid-Bildung kam, während die konkurrierende Tosylchlorid-Hydrolyse unterdrückt wurde. Die freie N-Tosyl-aminopivalinsäure (II) fiel beim Ansäuern aus. Die Säure (II) mußte mit großer Vorsicht in das Säurechlorid (III) überführt werden. Ein einfacher Versuch zeigte, daß das Säurechlorid (III) durch zweimalige Sublimation im Hochvakuum bei 130° unter Salzsäureabspaltung in das N-Tosyl-3.3-dimethyl-azetidinon (IV) übergeht. Vor allem beim Absaugen des Reaktionsgemisches aus (III), Benzol, Salzsäure und überschüssigem Thionylchlorid, war die Gefahr sehr groß, daß die unerwünschte Bildung von (IV) eintrat. Da aber bei der anschließenden Reaktion, der Umsetzung von (III) mit Diazomethan, eine größere Salzsäure-

Menge störte, mußte die Salzsäure weitgehend entfernt werden. Deshalb war eine geringe Bildung von (IV) nicht zu vermeiden.

Die Elementaranalysenwerte ergaben im Rohpräparat einen Gehalt von etwa 80% Säurechlorid (III). Dies deckt sich mit der ermittelten Diazoketon-(V)-Ausbeute, wenn man voraussetzt, daß sich das Säurechlorid (III) zu 100% mit dem Diazomethan umsetzt.

Durch die acidolytische Zersetzung von (V) in Eisessig wurde der Ringschluß zu (VI) herbeigeführt. Bei Verwendung von halbkonzentrierter Salzsäure ergaben sich 75% (VI) neben 25% N-Tosyl-1-chlor-3,3-dimethyl-4-amino-n-butanon-(2) (Auswertung des NMR-Spektrums, s. Abschnitt 6.3).

Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten von (VI) mit denen gleichartiger Verbindungen (s. (1), (2), (3) in Tab. 7) konnte die Konstitution von (VI) gesichert werden.

 (1)	 (2)	 (3)	 (VI)	
(KBr) 1690 ($CDCl_3$) 6.16	(Film) 1759 7.02	(KBr) 1764 5.96	(KBr) 1759 6.41	$\tilde{\nu}$ CO [cm^{-1}] ζ (CH_2)

Tab. 7: IR- und NMR-Daten von (VI) und einigen verwandten Verbindungen zum Vergleich, Lit. (2) und (3) [113]

Man findet hier die hohe ν-C=O-Frequenz für Fünfring-Ketone; der niedrigere Wert beim Indoxyl (1) wird durch die Konjugation der C=O-Gruppe mit dem Benzoring bewirkt. Die chemische Verschiebung des CH_2-NMR-Signals kommt durch die induktive Wirkung von der Ringheteroatom-Stelle auf die Methin-Gruppe (-CH_2- in der obigen Tabelle) zustande. Der induktive Effekt einer Tosylamid-Gruppe liegt zwischen der einer freien Amino- und der einer Ammonium-Gruppe. Die

chemische Verschiebung der CH_2-Gruppe von (VI) steht hiermit im Einklang:

$$\tau \quad (2) > (VI) > (3)$$

3.12 Die Darstellung des 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-dipyrrolidin-3,3'-dion (VII)

Es wurde erwartet, daß das 4,4-Dimethyl-N-tosyl-pyrrolidin-3-on (VI) sich in Gegenwart von Basen in das Salz der p-Toluolsulfinsäure und in das 4,4-Dimethyl-1-pyrrolin-3-on zersetzt. Nach den in Abschnitt 2.1 entwickelten Vorstellungen (s. Seite 40) sollte das letztere dann spontan eine Tautomerisierung zu 4,4-Dimethyl-pyrrolidin-3-on-2-carben und schließlich eine Dimerisierung zu (VII) erfahren.
Man konnte davon ausgehen, daß das in Wasser schwer lösliche (VI) bei erfolgreicher Zersetzung in leicht lösliche Komponenten überführt wird und daß sich die Bildung von (VII) durch eine Rotfärbung zu erkennen gibt. Dadurch war das Eintreten der Reaktion leicht festzustellen.
Zunächst wurden Versuche mit einigen Alkoxylaten unternommen (Kalium-tert.-butylat, Natrium-methylat und -äthylat), die in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Methanol, Äthanol, Benzol, Toluol, DMF, HMPA und DMSO) eingesetzt wurden. In allen Fällen konnte die Zersetzung erzielt werden, die erhoffte Bildung von (VII) blieb jedoch aus. Statt dessen entstanden nur undefinierbare braune Produkte ohne präparativen Wert.

Handversuche mit verschiedenen Aminen (Anilin, Dimethylanilin, Pyridin und Triäthylamin) blieben ebenfalls ohne sichtbaren Erfolg. Erst bei Verwendung von DBN (1,5-Diaza-bicyclo(4.3.0)-nonen-(5)) in DMF konnte eine Farbstoffbildung beobachtet werden.
Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß man (VI) in möglichst wenig DMF löste, einen Überschuß an DBN (2Äquivalente) hinzufügte und das Reaktionsgemisch bei Zimmertem-

peratur 2 Std. sich selbst überließ. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fiel weder das Ausgangsprodukt (VI) noch irgendein Reaktionsprodukt aus, woraus zu schließen war, daß sich (VI) vollständig umgesetzt hatte, jedoch die Dimerisierung zu (VII) nicht im erwarteten Umfange eingetreten war.

Das Eindampfen eines Chloroform-Auszuges der wässrigen Phase erbrachte im Verhältnis zum eingesetzten (VI) nur geringe Mengen an fester Substanz. Eine sublimierte Probe dieses Materials wurde durch Dünnschicht-Chromatographie (Kieselgel als feste Phase, Äther als Laufmittel) auf Einheitlichkeit geprüft. Dabei konnten vier verschiedene Komponenten festgestellt werden. Am weitesten lief eine rote Substanz, die ein breites Band eines gelben Stoffes nach sich zog. Zu einem späteren Zeitpunkt, als (VII) zur Verfügung stand, konnte durch Vergleiche gezeigt werden, daß es sich bei diesen beiden Substanzen um das 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-dipyrrolidin-3,3'-dion (VII) und sein Luftoxydationsprodukt (VIII) handelt.

Die Verbindungen der gelben Zone in der Nähe des Startpunktes und einer weiter voranliegenden violetten Zone konnten nicht identifiziert werden; an eine Isolierung der entsprechenden Substanzen war nicht zu denken, da beide innerhalb kürzester Zeit durch den Luftsauerstoff zerstört wurden.

Ein Nachteil der basischen Zersetzung von (VI) war der vollständige Verlust an eingesetzter Substanz, der auf die Abspaltung der Tosyl-Gruppe zurückzuführen war. Es wurden daher Anstrengungen zur Darstellung eines Derivates von (VI) unternommen, das sich in Reaktionen einsetzen läßt, bei denen die Tosyl-Gruppe erhalten bleibt. Diesen Anforderungen schien das N-Tosyl-2-brom-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on zu genügen, das leicht durch Bromierung von (VI) in Tetrachlormethan-Lösung zu erhalten war.

Ausgehend vom N-Tosyl-2-brom-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on wurden folgende Abwandlungen des ursprünglichen Syntheseplans ausprobiert:

a) α-Eliminierung unter Abspaltung von HBr und anschließende Dimerisierung des gebildeten Carbens

b) Austausch der Bromgruppe gegen eine Cyanogruppe, anschließende, dimerisierende Oxydation des N-Tosyl-2-cyano-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on

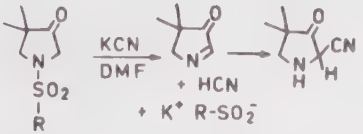
c) Überführung in ein Phosphonium-Salz, das dann in einer Wittig-Reaktion eingesetzt werden sollte

d) reduktive Dimerisierung mit Cu

e) DMSO-Oxydation zum N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-2,3-dion, Überführung in sein 2-Tosyl-hydrazon, photolytische oder thermische Zersetzung eines Natrium-Salzes

Die Varianten a, b und c scheiterten an der bevorzugten Abspaltung der Tosyl-Gruppe. Bei der Methode d konnte nur das Ausgangsprodukt isoliert werden. Bei der Erprobung von e gelang es zwar, das Pyrroldin-2,3-dion herzustellen, doch trat die erhoffte Hydrazon-Bildung in 2-Stellung nicht ein.

Die vielen erforderlichen Bemühungen um die Darstellung von (VII) ließen es als besonders dringlich erscheinen, ein dimerisierungsfähiges Pyrrolidin-3-on zu finden. Nun war bekannt, daß sich das N-Äthoxycarbonyl-2-cyano-pyrrolidin-3-on oxydativ zum Dimeren verknüpfen läßt (s. Abschnitt 2.1). Deshalb wurde nach einer Möglichkeit gesucht, (VI) in ein 2-Cyano-Derivat abzuwandeln. Dies schien am einfachsten möglich durch Umsetzung von (VI) mit Kaliumcyanid in einem Lösungsmittel, in dem KCN seine basischen Eigenschaften voll entfalten kann (z. B. in DMF). Unter diesen Bedingungen konnte die Bildung des 4,4-Dimethyl-1-pyrrolin-3-on (VI-B) erwartet werden, das hiernach die ebenfalls in der Reaktion entstandene Blausäure addiert.



(VI) (VI-B) (VI-C)

Das auf diese Weise gewonnene 2-Cyano-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on (VI-C) sollte dann zum Dimeren oxydiert werden, doch erwies sich diese gesonderte Oxydation als unnötig, da die Bildung von (VII) bereits spontan eintrat.
Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser kristallisierte die Substanz (VII) in leuchtend roten Nadeln aus. Die einzige Verunreinigung, die sich durch die 1742-Bande im IR-Spektrum zu erkennen gab, war das Dehydro-Produkt (VIII) von (VII), das auf die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Reaktion und der anschließenden Isolierung zurückzuführen war. Durch eine Hochvakuum-Sublimation konnte (VIII) von (VII) entfernt werden. Weitere Reinigungsoperationen waren nicht mehr erforderlich.
Daß es sich bei dem entstandenen Produkt tatsächlich um den Urindigo (VII) handelte, ergab sich vor allem aus den NMR-, IR- und UV/S-Spektren. Im NMR-Spektrum traten nur drei Signale auf, die die hohe Symmetrie der Verbindung widerspiegelten. Aus dem Befund, daß nur eine ν_{as}(C=O)- und keine ν(C=C)-Bande zu beobachten war, mußte gefolgert werden, daß (VII) nur in der trans-Konfiguration vorlag. Das UV/S-Spektrum von (VII) in Cyclohexan zeigte Banden bei 473 nm (lgε = 4.05) und 204 (3.98), die damit den berechneten Banden-Lagen und -Intensitäten gut entsprachen. Weitere spektroskopische Daten werden im Abschnitt 4.1 diskutiert.

Abb. 6: (Seite 61) - Mögliche Reaktionsschritte der Umsetzung zwischen N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on (VI) und KCN in DMF unter Bildung von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)

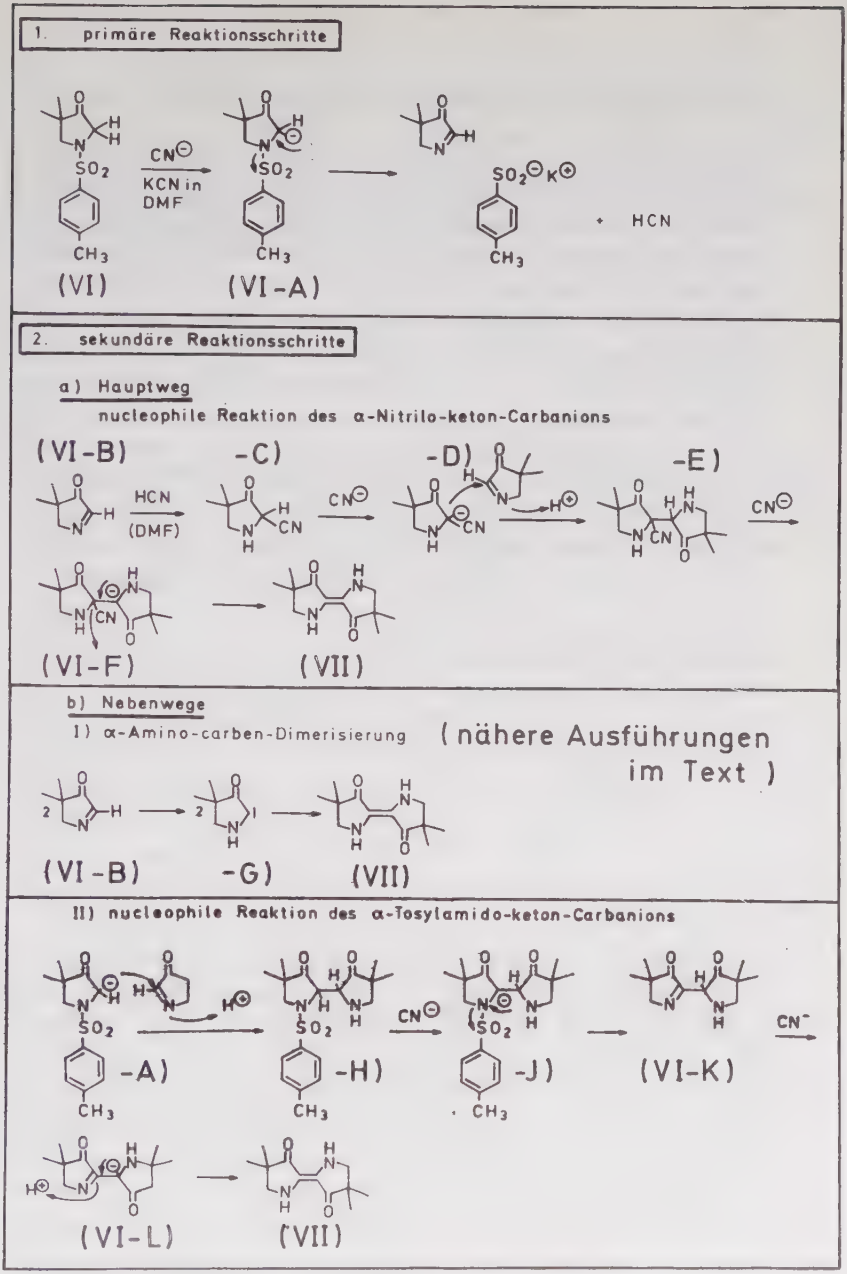


Abb. 6: Legende s. Seite 60

3.13 Reaktionsmechanismen der Bildung von (VII)

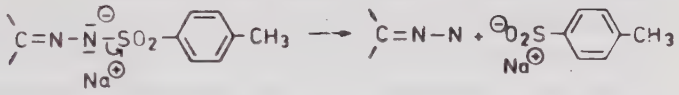
(s. Abb. 6, Seite 61)

Bei der Reaktion von (VI) mit DBN in DMF war der Urindigo (VII) nur in sehr geringen Mengen angefallen. Dagegen konnte (VII) aus der Reaktion zwischen (VI) und KCN im gleichen Lösungsmittel in guten Ausbeuten (53% d. Th.) gewonnen werden. Zunächst wurde in Erwägung gezogen, daß dieser auffällige Befund auf Basizitätsunterschieden von DBN und KCN beruht. Es zeigte sich jedoch, daß die Bildung von (VII) durch Salze wie Kalium-rhodanid, Natrium-azid und Natrium-acetat, die ähnlich basisch wie KCN sind, nicht erreicht werden konnte. Die besondere Reaktionsweise des KCN wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß das KCN nicht nur durch seine Wirkung als Base, sondern auch durch seine Beteiligung an Zwischenreaktionen in das Reaktionsgeschehen eingreift.

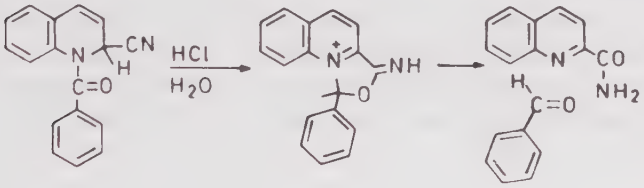
Solange man sich auf Basenreaktionen beschränkt, sind KCN und DBN formal gegeneinander austauschbar. Da in einer möglichst vollständigen Aufstellung aller denkbaren Reaktionsmechanismen, die von (VI) nach (VII) führen (s. Abb. 6), auch alle reinen Basenreaktionen enthalten sein müssen, wäre es somit sinnlos, zwei getrennte Reaktionsabläufe für die KCN- und DBN-Reaktion von (VII) aufzustellen. Die in Abb. 6 als "primäre Schritte" und "Nebenwege" bezeichneten Reaktionswege gelten daher sowohl für das Cyanid als auch für das DBN.

Die Umsetzung (VI) nach (VII) beginnt mit einer Protonabtrennung durch die Base (CN^- bzw. DBN). Das dabei gebildete Carbanion (VI-A) vollzieht eine Redox-Disproportionierung. Die Tosyl-Gruppe wird hierbei als p-Toluolsulfinat-Anion abgespalten, wobei der Schwefel seine Wertigkeit von sechs nach vier wechselt. Das N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-3-on (VI) erfährt eine Dehydrierung zum 4,4-Dimethyl-1-pyrrolin-3-on (VI-B) (die formale Entnahme von zwei Wasserstoffen entspricht einer um zwei erhöhten Oxydationsstufe).

Ähnliche Reaktionen von α-Tosylamido-Ketonen sind aus der Literatur bekannt [114,115].
So vollzieht sich auch die photolytische oder thermische Spaltung von N-Tosyl-hydrazon-Anionen in gleichartiger Weise (Bamford-Stevens-Reaktion).



Dagegen nimmt die Redox-Spaltung von Reissert-Verbindungen, trotz ihrer formalen Ähnlichkeit mit (VI), einen andersartigen Verlauf (saure Hydrolyse-Bedingungen, Bildung eines Zwischenproduktes durch Hydrid-Verschiebung) [116 - 118].

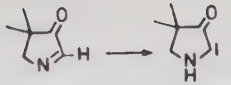


Eine gleichartige Addition eines Cyanid-Anions an eine Aldimin-Gruppe ist offensichtlich nicht möglich. In der Literatur findet man nur Anlagerungen von Cyanwasserstoff an C=N-Gruppen [119]. Bekannt ist, daß Ketimine und auch Lactimäther durch eine N-Protonierung in ihrer Elektrophilie gesteigert werden [120,121]. Vermutlich erfolgt die Addition von Blausäure an eine Aldimin-Gruppe analog in der Weise, daß sich zunächst ein Proton an den Stickstoff addiert, und dann das Cyanid-Anion nachfolgt.
Da Blausäure im Reaktionsmedium anwesend ist, kann mit Sicherheit die Bildung des α-Aminonitrils (VI-C) aus (VI-B) angenommen werden.

Für den Fortgang der Reaktion ist nun die Überführung von (VI-C) in sein Carbanion (VI-D) wichtig. Man muß sich fragen, ob eine solche Deprotonierung unter den gegebenen Bedingungen möglich ist.
Die CH-Acidität eines einfachen α-Aminonitrils ist sicherlich gering. Ein Indiz dafür ist, daß man darüber nichts in der Literatur vermerkt findet. Zum Vergleich kann jedoch der α-Amino-malonsäurediäthylester herangezogen werden, dessen Einsatz in Reaktionen (vor allem in der Aminosäure-Darstellung) auf eine Carbanionen-Bildung schließen läßt [122].
Die mit sehr geringen Ausbeuten ablaufende Kondensationsreaktion von 1,4,4-Trimethyl-pyrrolidin-3-on mit Glyoxal zeigt, daß es schon starker Basen bedarf (etwa 2 m KOH), um die Carbanionen-Bildung eines α-Amino-Ketons herbeizuführen [113].
Aus diesen Vergleichen geht hervor, daß eine Carbanion-Bildung von Amino-Methan-Verbindungen immer dann relativ leicht möglich ist, wenn diese durch zwei Eletronen-Akzeptor-Gruppen substituiert sind. Verbindung (VI-C) erfüllt diese Bedingungen, und deshalb ist die Bildung von (VI-D) unter den herrschenden Reaktionsbedingungen als gesichert anzusehen.

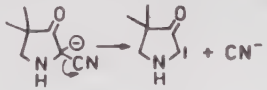
Sehr vorteilhaft wirkt sich in diesem Falle auch die Blockierung des 4-Position im Pyrrlidin (VI-C) durch zwei Methyl-Gruppen aus, denn dadurch wird eine zu (VI-D) konkurrierende Carbanion-Bildung in 4-Stellung unmöglich gemacht.
Das Ergebnis der Reaktionsfolge (VI-B) nach (VI-D) ist die Überführung eines Elektrophils in ein Nucleophil. Die Abwandelbarkeit von (VI-B) ist damit noch nicht ausgeschöpft, was im folgenden dargelegt werden soll.

Bei der Planung von Darstellungswegen für (VII) wurde der intermediären Bildung einer Amino-Carben-Stufe besondere Bedeutung beigemessen (s. Seite 40).
In der Literatur wird die spontane Tautomerisierung eines Aldimins von der Art des 4,4-Dimethyl-1-pyrrolin-3-on (VI-B) in (VI-G) für möglich gehalten [65].



(VI-B) (VI-G)

Unter den besonderen Bedingungen der KCN-Reaktion scheint jedoch der mittelbare Weg über eine α-Eliminierung von (VI-D) nach (VI-G) eher gangbar zu sein (s. auch Seite 44, wo eine ähnliche Reaktion bereits in Erwägung gezogen wurde).



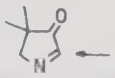
(VI-D) (VI-G)

Aminocarbene sind in die Gruppe der Nucleophile einzureihen, wozu man auch (VI-G) zählen könnte. α-Cyano-Aminocarben ist im Grundzustand ein Singulett [65]; man könnte meinen, daß dies auch auf (VI-G) zutrifft.
Typisch für unsubstituierte Carbene und besonders für solche, die noch Elektronen-Akzeptor-Gruppen tragen, ist ihre Elektrophilie. In einigen Fällen liegen sie im Grundzustand auch als Tripletts vor.
Eine Einordnung von (VI-G) in eine der beiden Gruppen ist ungewiß. Eine genaue Beurteilung der typischen Reaktionsweise von (VI-G) kann daher nicht abgegeben werden.

Bevor nun die eigentlichen Dimerisierungsreaktionen besprochen werden, scheint es zweckmäßig, einen kurzen Überblick über die im Reaktionsmedium vorhandenen Agenzien zu geben.

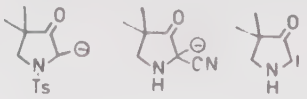
An Elektrophilen sind (VI) und sein basisches Zersetzungsprodukt (VI-B) anwesend. Bei beiden ist die Ketogruppe wenig

reaktiv (s. Seite 51 unten). Somit kommt in erster Linie die Aldimin-Gruppe von (VI-B) für weiterführende Reaktionen in Betracht.



(VI-B)

Die Cyanhydrin-Anionen, die (VI) und (VI-B) durch Addition eines Cyanid-Anions bilden können, haben keine Bedeutung für die weiteren Umsetzungen. Der spezifische Effekt des Cyanid-Anions ist in (VI-D) berücksichtigt. DBN wirkt in seiner Umsetzung von (VI) nach (VII) im wesentlichen nur als Base (s. Abschnitt 2.2, Seite 48). Somit verbleiben als wirksame Nucleophile nur die Carbanionen des ∝-Tosylamido- (VI-A) und des ∝-Nitrilo-Ketons (VI-D). Ob das Aminocarben (VI-G) als Nucleophil anzusehen ist, muß offen bleiben.

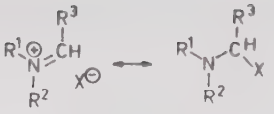


(VI-A) (VI-D) (VI-G)

Ausgehend von den genannten Agenzien lassen sich nun Reaktionsabläufe finden, die alle beim Urindigo (VII) enden. Durch die Diskussion von Literaturangaben zu vergleichbaren Reaktionen und aufgrund eigener Beobachtungen soll im folgenden versucht werden, die relative Bedeutung der angeführten Reaktionswege für (VII) zu ermitteln (s. Abb. 6).

Einen wichtigen Einblick in das Reaktionsgeschehen liefert die DBN-Reaktion (VI) nach (VII), da in diesem Fall die Verknüpfungen nur über (VI-A) und (VI-G) laufen können, wobei sich das letztere nur direkt aus (VI-B) bilden kann. Die minimalen Mengen an (VII), die bei dieser Reaktion entstehen,

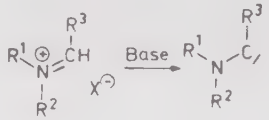
können nur so gedeutet werden, daß die von (VI-A) und (VI-G) ausgehenden Wege (Nebenweg I und II in Abb. 6) ineffektiv sind.
Einige hierfür verantwortliche Gründe lassen sich aufführen. Das Carbanion (VI-A) ist nur am Beginn der Basenreaktion vorhanden und hat möglicherweise auch nur eine geringe Lebensdauer. Es muß deshalb also damit gerechnet werden, daß (VI-A) nie in größeren Konzentrationen vorliegt und somit nur wenig zur Bildung von (VI-H) und weiterhin von (VII) beisteuern kann. Es ist anzunehmen, daß die Reaktionsschritte vom primären Verknüpfungsprodukt (VI-H) über (VI-J), (VI-K) und (VI-L) nach (VII) sehr gut ablaufen können, da es sich hierbei um Basenreaktionen handelt, die in analoger Form bereits in den "Monomeren" (VI) und (VI-C) anzutreffen waren (bei (VI-K) erfüllt die Aldimin-Gruppe die gleiche Elektronen-Akzeptor-Funktion wie die Cyanid-Gruppe bei (VI-C)).
Der Nebenweg II kann deshalb nicht durchlaufen werden, weil die Startreaktion - (VI-A) und (VI-B) nach (VI-H) - nicht im größeren Umfange vollzogen wird.
Eine gleichartige Analyse des Nebenwegs I bedarf zunächst einer näheren Aussage über den eigentlichen Dimerisierungsschritt. Hierzu kann eine mechanistische Untersuchung herangezogen werden, die sich allerdings nur auf vollständig N-substituierte Aminocarbene beschränkt (ohne Möglichkeit zur Tautomerisierung) [123]. Die Ausgangsverbindungen sind in diesem Fall N-substituierte Alimmonium-Kationen, die, je nach der Art des zugehörigen Anions X^-, zuweilen besser als trisubstituierte Amine mit einem α-ständigen, negativen Substituenten X (X = Halogeno, Cyano, Trichlormethyl, Alkoxyl, Mercapto ...) formuliert werden müssen. Hinzu kommt, daß diese Verbindungen an der Stelle, an der ihr negativer Substituent mehr oder minder stark gebunden sitzt, noch über einen Wasserstoff verfügen müssen.



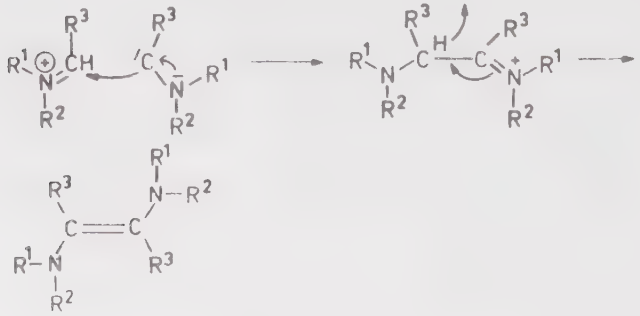
R^1 u. R^2 = Alkyl-Gr

R^3 Elektronen ziehende Gruppe

In Gegenwart von Basen kommt es zur Ausbildung der Amino-Carben-Stufe. In einigen Fällen genügt hierzu das Anion X^-, wenn das neutrale HX leicht dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden kann.

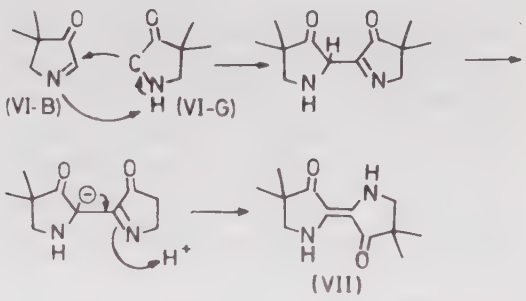


Anhand von Produktanalysen konnte gezeigt werden, daß die Dimerisierung nicht zwischen zwei Amino-Carbenen, sondern zwischen einem Amino-Carben und einem Immonium-Kation stattfindet.



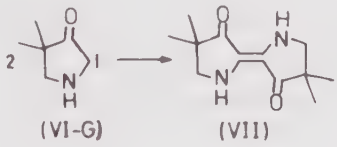
In analoger Weise läßt sich die Bildung von (VII) nicht formulieren, da ein Immonium-Kation, das hier ein N-protoniertes Aldimin sein müßte, unter den gewählten, basischen Bedingungen nicht beständig sein kann.
Eine entsprechende Formulierung läßt sich jedoch für das unprotonierte Aldimin (VI-B) geben, da dieses auch in dieser Form noch ein gutes Elektrophil ist (zumindest dann, wenn es wie in (VI-B) mit einer Ketogruppe in Konjugation steht).

Nebenweg Ia



Berücksichtigt man, daß die Reaktionseigenschaften des Amino-Carbens (VI-G) noch ungeklärt sind (s. Seite 65), so ist auch eine direkte Dimerisierung von zwei Amino-Carbenen nicht auszuschließen.

Nebenweg Ib



Die unter Dimerisierung verlaufenden Zersetzungen von 1-Cyano-formamid-Tosylhydrazon [65] und von Isatin-2-Tosylhydrazon [66] lassen sich wie Nebenweg Ib formulieren, da in diesem Fall die Aminocarbenstufe vor einer tautomeren Aldiminstufe vorhanden sein muß.

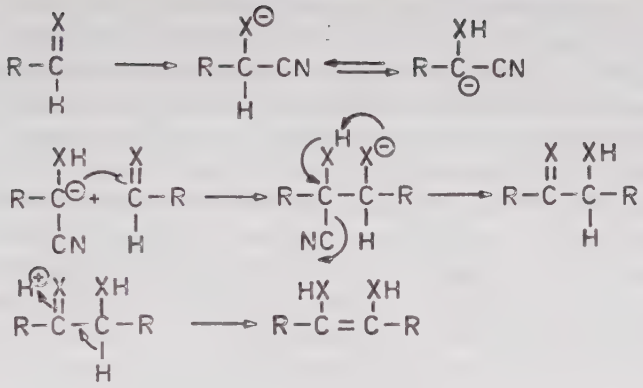
Im Nebenweg Ia sind die Reaktionen, die sich an die Verknüpfung von (VI-B) mit (VI-G) anschließen, nur noch basenkatalysierte Umlagerungen des primären Verknüpfungsproduktes. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen werden diese immer ablaufen können. Der Nebenweg Ib ist in einem Schritt abgeschlossen und bedarf deshalb keiner weiteren Erörterung.

Der eigentliche Engpaß der Aminocarben-Dimerisierung ist bei der DBN-Reaktion die zu geringe Bildung des Aminocarbens (VI-G) aus (VI-B). In der KCN-Reaktion kann sich (VI-G) durch den Umweg über das Nitrilo-Keton-Carbanion (VI-D) bilden (s. Seite 65). Je nachdem, ob das Aminocarben (VI-G) stärker nucleophile oder eher elektrophile Eigenschaften besitzt, wird es Nebenweg Ia oder Ib einschlagen. Insgesamt gesehen kann der Nebenweg I in der KCN-Reaktion durchaus von Bedeutung sein.

Sekundäre Reaktionsschritte: Hauptweg (s. Abb. 6, Teil 2a)

Der Reaktionsverlauf (VI) $\longrightarrow$ (VII) über eine "Aminocarben"-Dimerisierung (Nebenweg I, s. Abb. 6 und die voranstehenden Ausführungen) ist nicht der einzig mögliche Weg der cyanidkatalysierten Reaktion von (VI). Es läßt sich noch eine andersartige Reaktionsfolge vorstellen, die sich an der altbekannten Benzoin-Kondensation anlehnt (s. Hauptweg in Abb.6).

Die Besonderheiten dieser Reaktion lassen sich am Beispiel des Benzaldehyds zeigen, für den ein durch kinetische Untersuchungen gesichertes Reaktionsschema existiert [124] (s. die folgenden Formeln mit X = O).



Unmittelbar mit dem Hauptweg (VI-B) ⟶ (VII) (s. Abb. 6) sind cyanidkatalysierte Dimerisierungen von bestimmten aromatischen Aldiminen zu vergleichen [125,126]. Für diese Umsetzungen wurde ein Mechanismus angenommen, der vollkommen analog zu dem der Benzoin-Kondensation ist [124] (s. obiges Formelschema mit X = N-R).

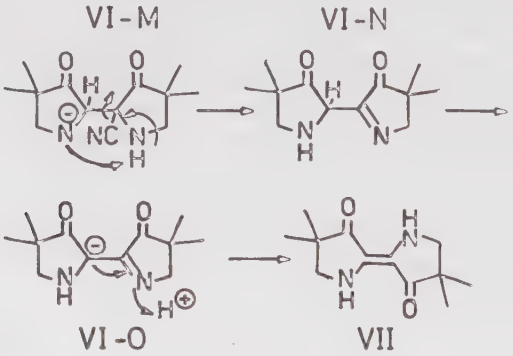
Inwieweit dieser Mechanismus auch auf die Reaktion (VI-B) ⟶ (VII) übertragbar ist, mußte überprüft werden.

Es ist bekannt, daß Aldimine leicht Blausäure addieren [119, 127]. Diese Adduktbildung verläuft wahrscheinlich über eine primäre N-Protonierung der Aldimingruppe. Die nachfolgende Addition eines Cyanid-Anions ist dann gegenüber einer gleichartigen CN-Addition an die freie Aldimingruppe begünstigt, da dadurch die energetisch nicht sehr vorteilhafte N-Anion-Bildung vermieden wird.

Diese Überlegungen führten dazu, den ersten Schritt der spezifischen Cyanid-Katalyse als eine HCN-Addition zu formulieren (s. Hauptweg in Abb. 6, Reaktion (VI-B) ⟶ (VI-C)).

An einer weiteren Stelle des Reaktionsablaufes kann man die Bildung von N-Anionen durch die Beteiligung der Blausäure als dritten Reaktionspartner der Umsetzung zwischen (VI-D)

und (VI-B) umgehen. Die entstandene Verbindung (VI-E), das erste Verknüpfungsprodukt zweier Hälften, tritt somit sofort in der Neutralform auf. Zur abschließenden Abspaltung eines Cyanid-Anions (Endstufe der spezifischen CN-Katalyse) bedarf es einer erneuten Deprotonierung. Im Unterschied zum umseitigen Reaktionsschema der Aldimin-Dimerisierung wird angenommen, daß keine N-Anion-, sondern eine C-Anion-Bildung eintritt ((VI-E) ⟶ (VI-F)). Diese Basenreaktion des Cyanid-Anions stellt möglicherweise den kritischsten Schritt des Hauptweges dar, da das α-Aminoketon-Anion (VI-F) über keinen mesomer wirksamen α-Substituenten verfügt, der wie bei (VI-C) die Anionbildung unterstützt.
Bei der Formulierung der Endphase der Cyanid-Katalyse über das N-Anion (VI-M) entsteht zunächst (VI-N), ein Tautomeres von (VII).

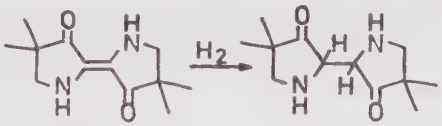


Die Tautomerisierung von (VI-N) zu (VII) ist sicher ein leicht ablaufender Reaktionsschritt. Aus diesem Grunde ist das alleinige Auftreten von (VII) als Reaktionsprodukt zwar kein Beweis, jedoch ein deutliches Indiz dafür, daß sich das N-Anion (VI-M) nicht am Reaktionsablauf beteiligt.

Von allen hier zur Diskussion gestellten Mechanismen zur Bildung von (VII) kommt dem Reaktionsweg über eine abgewandelte Benzoin-Kondensation (Hauptweg 2a, Abb. 6) die größte Bedeutung zu, da dieser einerseits die spezifische Cyanid-Katalyse berücksichtigt und andererseits die hypothetische Aminocarben-Bildung vermeidet. Eine abschließende Bewertung, welche der zu (VII) führenden Reaktionsschritte wichtig sind, wird erst dann möglich sein, wenn es gelingt, einzelne Reaktionsabschnitte getrennt von der Gesamtreaktion nachzuvollziehen.

3.14 Die Reduktion von (VII)

Reduktionsversuche an (VII) wurden mit dem Ziel unternommen, eine Leuko-Stufe von (VII) zu erhalten.
Die Leuko-Verbindung (VII-A) entsteht formal durch Addition von zwei Wasserstoffen an das En-dion-System von (VII).



VII VII-A

Der präparativ einfachste Weg zu (VII-A) schien eine katalytische Hydrierung zu sein. Wegen der Gefahr einer Überhydrierung von (VII) mußte auf eine genaue Dosierung der Wasserstoffmenge geachtet werden. Aus diesem Grunde wurden die Hydrierversuche nur unter Normaldruck ausgeführt. Trotz Verwendung von verschiedenen Edelmetallkatalysatoren (10% Pd-Bariumsulfat, 10% Pd-Aktivkohle, 5% Pt-Aktivkohle, Pt (IV)-oxyd, 5% Pd auf Calciumcarbonat) kam es jedoch zu keiner Wasserstoffaufnahme. Das eingesetzte (VII) konnte unverändert zurückgewonnen werden.
Handversuche zeigten, daß wäßrige Natriumdithionit- und Natriumboranat-Lösungen, nicht jedoch Natriumhydrogensulfit, (VII) entfärben. Zum Ausfall einer reduzierten Substanz kam

es dabei nicht. Schon in diesem Versuchsstadium deutete sich ein schwieriges Isolierungsproblem an. Es wurde daher versucht, durch eine reduktive Acylierung mit Zn-Essigsäureanhydrid ein möglichst schwerlösliches N,O-Acetyl-Derivat von (VII-A) zu erhalten. Bei dieser Operation traten jedoch nur gelbbraune Schmieren auf.

Nunmehr wurden quantitative Reduktionsversuche mit Natriumdi-thionit ausgeführt. Es wurde dabei nach einer Vorschrift gearbeitet, die beim (VII)-Isologen 3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-Δ tetramethyl-trans-2,2'-bithiolanyliden zum Ziel geführt hatte [6]. Eine Lösung von (VII) in Äthanol wurde in der Hitze mit einem Überschuß an wäßrigem Natriumdithionit (etwa sechsfach), bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumcarbonat, versetzt.

Wie schon in den Vorversuchen fiel nach Verdünnen der Reduktionslösung mit Wasser kein reduziertes Produkt aus. Es wurde daher eine Extraktion mit Chloroform versucht. Beim Eindampfen des Extraktes fiel ein gelbbraunes Öl an, das sich schnell in eine braune Masse verwandelte. Eine Reoxydation der Leuko-Verbindung (VII-A) mit Luftsauerstoff zu (VII) konnte nicht beobachtet werden.

Bei einem weiteren Reduktionsversuch mit Natriumdithionit, diesmal jedoch ohne Zusatz von Soda, ergab sich nach 12-stdg. Stehen der eingeengten Reduktionslösung im Kühlschrank eine weiße, kristalline Verbindung (R).

Die Analyse zeigte, daß (R) nicht die gesuchte Leuko-Verbindung (VII-A) sein konnte. Die Analysenwerte paßten vielmehr auf eine Verbindung, die gegenüber (VII) vier Wasserstoffe aufgenommen und ein Molekül Wasser abgegeben hatte.

Verb. (R), $C_{12}H_{20}N_2O$ (208.3): Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45
Gef. C 69.25 H 9.76 N 13.77

Im Massenspektrum konnte das Molekulargewicht von 208 bestätigt werden.

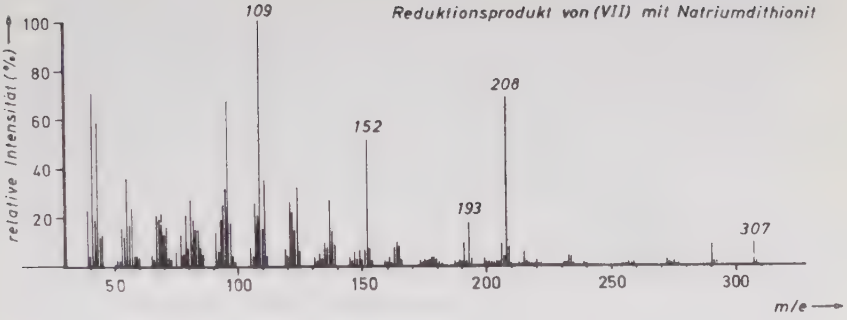
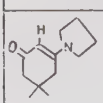


Abb. 7: Massenspektrum von (R)

Kleine Massenpiks bis in das Gebiet um 307 m/e gehören wahrscheinlich nicht zur Substanz (R); sie sind vermutlich Verunreinigungen aus dem Massenspektrometer.
Ein hochaufgelöstes Massenspektrum verfeinerte die Lage des 208-Massenpiks auf 208.1580 m/e. Dieser Wert stimmte sehr gut mit der Massenzahl 208.1575 für die Molekularzusammensetzung $C_{12}H_{20}N_2O$ überein. Dieses Ergebnis wurde noch zusätzlich dadurch abgesichert, daß die errechneten Massenzahlen 208.14365 und 208.16880 unmittelbar neben 208.1575 sauerstoffreien Verbindungen mit $C_9H_{20}N_6$ bzw. $C_{11}H_{20}N_4$ entsprachen.
Im IR- und UV-Spektrum ist die Anwesenheit eines Enaminoketon-Systems zu erkennen (s. die AV-I- und AV-III-, sowie die UV-Bande in Tab.8, wo auch die entsprechenden Banden des Enaminoketons aus Dimedon und Pyrrolidin zum Vergleich aufgeführt sind).

	ν(NH)	ν-I	ν-III	λ^{UV} (max) [nm] (lg ε)
(R)	3320 scharf) 3207 3150 (breit)	1701	1520 (breit)	295 (4.38) in CH_2 304 (4.[illegible] in H_2O
		1598	1548	303 (4.32 Lösungsmittel [illegible]

Tab. 8: IR- und UV-Daten von (R) und einem Enaminoketon

Im ν(NH)-Bereich lassen sich die Banden bei 3320, 3207 und 3150 zwei NH-Gruppen mit zunehmender Wasserstoffbrücken-Bindung zuordnen.

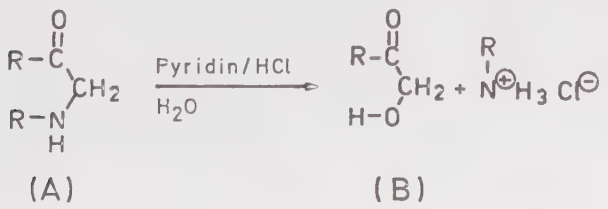
Im NMR-Spektrum von (R) fällt die große Zahl von Signalen im Gebiet der geminalen CH_3-Gruppen ($\tau = 8.5 \longrightarrow 9.0$) auf (s. Tab. 10). Viele Banden lassen zudem geringe Aufspaltungen erkennen (s. die Signale der Pyridinlösung von (R) in Tab. 10, die daraufhin genauer untersucht wurden). Schon diese ersten Informationen aus dem NMR-Spektrum lassen sich nicht mit der Vorstellung vereinbaren, daß (R) noch wie die Ausgangsverbindung (VII) über zwei Fünfringe verfügt.

Dieser Befund läßt sich noch genauer auswerten:

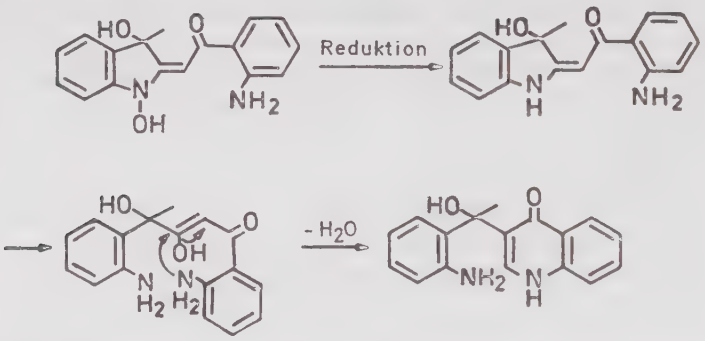
Wegen der fast planaren Einstellung des Pyrrolidin-Ringes werden für gleiche Substituenten (z. B. geminale CH_3-Gruppen) an einer bestimmten Ringposition nur dann unterschiedliche chemische Verschiebungen zu beobachten sein, wenn an einer anderen Stelle im Ring eine asymmetrische Substituentenverteilung bezüglich der Ringebene vorhanden ist. Nach den Befunden des UV-Spektrums sind eine NH-, eine C=C- und eine C=O-Gruppe Teil eines planaren Enaminoketons. Die zweite NH-Gruppe könnte zwar ein NH_2-Substituent sein; wahrschein-

licher ist jedoch, daß sie als Ringelement auftritt.
Somit mangelt es an Substituenten, die durch eine asymmetrische Besetzung der Fünfringpositionen die zahlreich beobachteten NMR-Signale hervorrufen könnten. Die Annahme, daß (R) Fünfringe besitzt, muß daher fallen gelassen werden.
Die nächstliegende Schlußfolgerung, daß in (R) ein höhergliedriges Ringsystem vorliegt, läßt sich nur unter bestimmten zusätzlichen Bedingungen aufrecht erhalten.
Die unterschiedliche chemische Verschiebung zweier gleichartiger Gruppen ist in höheren Ringen durch deren nichtebenen Konformationen zwar möglich; dieser spektroskopische Befund wird sich jedoch bei Zimmertemperatur nur dann einstellen, wenn das Ringsystem von (R) genügend starr fixiert ist. Das bereits im UV-Spektrum nachgewiesene planare Enaminoketon könnte man hierfür in Betracht ziehen. Eine noch geringere Ringflexibilität ist zu erwarten, wenn (R) aus zwei anellierten Ringen besteht.
In diesem Stadium der Strukturermittlung wird man nach den möglichen Reaktionen fragen, die zu der vermuteten Strukturumwandlung führen können.
Eine der Stufen, die bei der Reduktion durchlaufen werden, ist sicherlich die an sich angestrebte Leuko-Verbindung (VII-A) (s. dazu Abb. 8). Für die chemische Reaktionsfähigkeit von (VII-A) ist bestimmend, daß es ein α-Aminoketon ist. Man wird sich deshalb zunächst mit der chemischen Abwandelbarkeit dieser Verbindungsklasse beschäftigen müssen.

Von α-Aminoketonen (A) ist bekannt, daß sie sich leicht zu α-Hydroxyketonen (B) hydrolysieren lassen [128 - 131].



Die Reversibilität dieser Reaktionen wird im allgemeinen nicht sehr hoch sein, besonders dann nicht, wenn das eliminierte Amin unter Salzbildung weiter reagieren kann. Rückbildung einer C=N-Bindung wird daher nur dann eintreten, wenn im Verlaufe von weiteren Umsetzungen des entstandenen Hydroxyketons (B) neue, zu Addition von Aminen befähigte Doppelbindungen (z. B. HC=O, RC=O, C=C-C=O oder HO-C=C-C=O) entstehen. So ist in der Literatur folgende Reaktion beschrieben, die auf der Addition eines Amins an ein α,ß-ungesättigtes Keton beruht [132].



Anhand dieser Literaturangaben und einigen geläufigen Reaktionstypen läßt sich ein möglicher Reaktionsweg zu (R) finden (s. Abb. 8):
Reduktion von (VII) zu (VII-A), Hydrolyse zu (VII-B), zweimalige Lobry de Bruyn-van Eckenstein-Umlagerung über (VII-C) nach (VII-D), erneuter Ringschluß unter Ausbildung von zwei Azomethin-Gruppen zu (VII-E), Reduktion zu (VII-F), allylische Wanderung der Doppelbindung, Dehydratisierung, Enol-Keton-Umlagerung zu (VII-G), Doppelbindungsverschiebung unter Ausbildung des Enamino-Ketons (VII-H).
Es mußte nun entschieden werden, ob (R) die Struktur von (VII-G) bzw. (VII-H) zukommt. Dazu wurden die NMR-Spektren von (R) in verschiedenen Lösungsmitteln herangezogen.

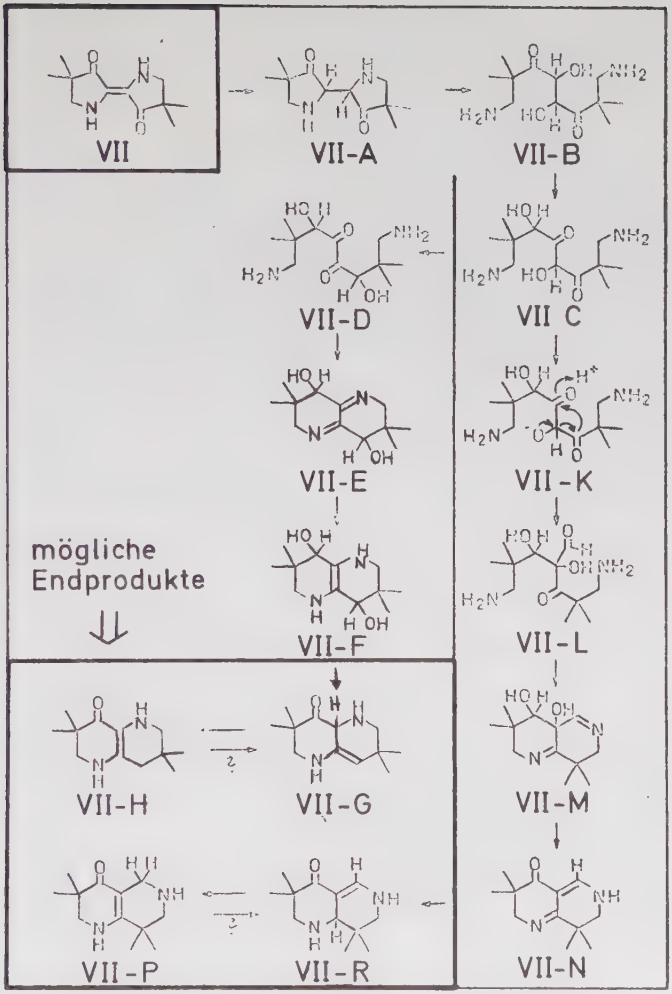


Abb. 8: Mögliche Reaktionsschritte bei der Reduktion von (VII) mit Natriumdithionit

Die NMR-Banden von (R) bilden zwei Gruppen, die jede für sich allein annähernd gradzahlige Vielfache in den Bandenintensitäten zeigen. Dies läßt darauf schließen, daß (R) ein Gemisch von zwei Verbindungen darstellt.
Eine näherungsweise Bestimmung der Anteile beider Komponenten ergibt unterschiedliche Werte, abhängig von der Art des eingesetzten Lösungsmittels. Für die Nebenkomponente beträgt der Anteil in Pyridin 31%, in Chloroform 18% und in Methanol weniger als 12%. Dieser Befund läßt sich nur in der Weise deuten, daß (R) aus zwei leicht ineinander umwandelbaren Verbindungen besteht. (VII-G) und (VII-H) erfüllen diese Forderung nicht, da nicht vorstellbar ist, daß sich das Enaminoketon (VII-H) unter Aufhebung des zentralen Konjugationssystems in das Enamin (VII-G) umwandelt.
Im NMR-Spektrum von (R) findet man charakteristische Banden bei $\tau = 4.39$ und $\tau = 6.37$ (in Pyridin s. Tab. 10). Die erste Bande bei 4.39 ist zunächst allgemein einem Wasserstoff an der Doppelbindung zuzuordnen; nach den Ergenissen der UV- und IR-Spektren, die das Vorliegen eines Enaminoketons zeigten, kann man diesen Wasserstoff genauer spezifizieren: Es muß sich um einen Methin-Wasserstoff in ß-Stellung zur Carbonylgruppe eines Enaminoketons handeln. Die zweite Bande bei $\tau = 6.37$ liegt in einem Bereich, der für α-Aminomethylen-Gruppen mit einem zusätzlichen α-Substituenten wie C=O, C=C oder NH_2 charakteristisch ist.
Weder (VII-G) noch (VII-H) kann auf sich allein diese geforderten spektroskopischen Eigenschaften aus NMR- und UV-Spektren vereinigen. Bei Berücksichtigung der ν(C=O)-Frequenzen verstärkt sich noch die Diskrepanz zwischen den für (R) gefundenen und den für (VII-H) bzw. (VII-G) erwarteten spektroskopischen Daten (s. Tab. 9).

	Spektroskopische Daten		
	erwartet		gefunden
	(VII-G)	(VII-H)	(R)
UV (Chloroform)	λ (max) ~ 250 nm [a]	300 < λ(max) < 450 [b]	λ (max)=298 nm
NMR (Chloroform)	τ(C=C^{H}) ~ 4.5→5.0 τ(CO-C^{H}-N) ~ 6.4	keine Banden in diesen Bereichen ←	τ = 4.62 τ 6.42
IR (KBr)	1680 cm	1600 cm	1601 cm

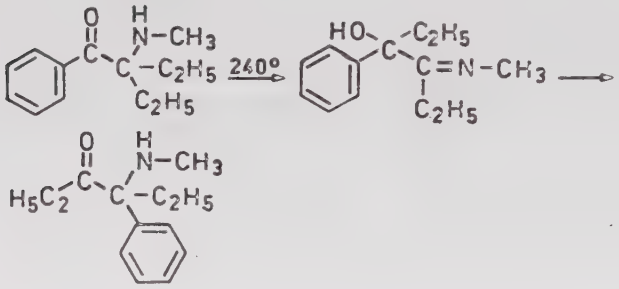
Tab. 9: Vergleich von spektroskopischen Daten, erwartete für (VII-G) und (VII-H) und gefundene für (R)

a) π-π^*-Übergang eines Sechsringketons
π-π^*-Übergang eines Enamins

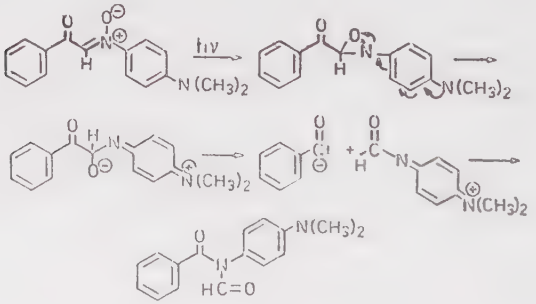
b) Ein α-Amino-Enaminoketon wie (VII-H) ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Nach HMO-Rechnungen von Klessinger [1] sollte die langwelligste UV-Absorption eines solchen π-Elektronensystems zwischen der eines Enaminoketons und der eines Urindigo liegen (~ 300 nm bzw. 450 nm).

Nachdem nun feststeht, daß (VII-G) und (VII-H) nicht die gesuchten Verbindungen mit der Struktur (R) sind, ergibt sich die Notwendigkeit, eine neue Reaktionsfolge (ausgehend von (VII)) aufzustellen, die eine Verbindung mit den geforderten spektroskopischen Eigenschaften hervorbringt.

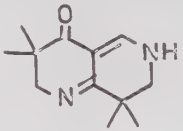
Neben der schon untersuchten Hydrlyse können α-Aminoketone noch Gerüstumlagerungen eingehen [134]; diese laufen in der Art einer doppelten Acyloin-Umlagerung ab [135].



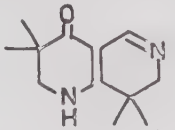
Die Anwendung dieser zweifachen Umlagerung auf (VII-A) führt zu recht kompliziert aufgebauten Bicyclen, die sicher nicht das erforderliche Enaminoketon-System enthalten können.
Da im Verlauf der Hydrolyse von (VII-A) (s. Abb. 8) α-Hydroxyketone auftreten, kann man jedoch ein weiteres Reaktionsschema mit einer Acyloin-Umlagerung als Startreaktion aufstellen:
Das Anion (VII-K) von (VII-C) lagert sich in (VII-L) um.
Eine Besonderheit im vorliegenden Fall besteht darin, daß nicht wie üblich ein Phenylat oder Alkylat, sondern ein Acylanion als wandernder Rest auftritt. Ähnlich verläuft auch die Umlagerung von C-Benzoyl-nitronen (nach einer vorangehenden Photoreaktion) [136]:



Ringschluß unter Azomethin-Bildung überführt (VII-L) in (VII-M), das sich dann durch Dehydratisierung und Tautomerisierung zu (VII-N) stabilisiert. (VII-N) enthält eine Azomethin-Gruppe, die mit einem Trimethinmerocyanin-System konjugativ verknüpft ist. Eine gleichartige Konstitution hat auch das Tautomerisierungsprodukt (VII-N') von (VII-N).



VII-N



VII-N'

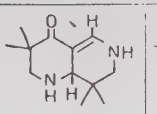
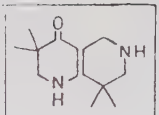
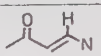
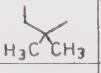
Reduktion der Azomethingruppe in (VII-N) bzw. (VII-N') führt zu (VII-R) und (VII-P), die in korrekter Benennung 3,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,6,7,8,8a-oktahydro-1,6-naphthyridin-4-on und 3,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,6-naphthyridin-4-on heißen.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Hauptkomponente in (R) werden von (VII-R) erfüllt:

1. (VII-R) besitzt ein Tetramethinmerocyanin-System, dessen UV-Absorption [137,28] gut mit dem gefundenen Absorptionsmaximum bei 303 nm in Methanol bzw. 298 nm in Chloroform übereinstimmt (s. Tab. 10).

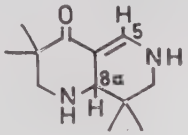
2. Die im IR-Spektrum von (R) gefundenen Banden (s. Tab. 10) können einem Enaminoketon-System, wie es in (VII-R) vorliegt, zugeordnet werden. Die isolierte NH-Gruppe in (VII-R) gibt sich möglicherweise durch die scharfe ν(NH)-Frequenz bei 3320/cm zu erkennen.

3. Im NMR-Spektrum von (R) lassen sich zwei Verbindungen unterscheiden. Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen der Hauptkomponente treffen sehr gut auf (VII-R) zu (s. Tab. 10).

Lösungsmittel							
d-Pyridin		d-Chloroform		d-Methanol			
τ	(%)	τ	(%)	τ	(%)	(VII-R)	(VII-P)
2.05	(3.1)						
komplexe Aufspaltung über 10Hz		*schneller Austausch*		*schneller Austausch*			
4.39	(4.4)	4.62	(0.6)	4.82	(2.8)		
Allyl- und NH-Kopplung erkennbar		*Intensitätsabnahme durch H-D-Austausch*					
5.2	(2.5)	4.71	(5.4)				
				schneller Austausch		NH	
6.08	(1.9)	6.23	(1.8)	6.28	(<0.7)		
keine Aufspaltung							
6.37	(3.8)	6.42	(4.8)	6.36	(6.3)		
Allyl-Kopplung 0.6Hz mit H bei 4.39							
6.75		6.68	(2.4)				
Aufspaltung erkennbar	(1.9)			*verdeckt*			
6.81							
eine von 3 weiteren unter 6.75 u 6.91 ?		*nicht erkennbar*		*verdeckt*			
6.91	(8.8)	6.70		*unter Methanol*			
verbreitert durch geminale Aufspaltung (NH-Kopplung und weitere Bande zu 6.81?)		6.80 6.84 6.94	(9.0)	6.82 6.88 6.97	(4.2) (4.2) (1.4)		
6.99	(7.5)	7.05	(8.4)	7.10	(10.5)		
keine Aufspaltung durch benachbartes NH							
		8.73	(7.8)				
nicht erkennbar		*eine von 2 Banden*		*verdeckt*			
8.58 8.71	(15.0) (15.0)	8.79 8.82	(26.3)	8.80 8.82	(34.3)		
8.76 8.79	(10.6)	8.93					
		2. Bande verdeckt		*verdeckt*			
8.90 8.94	(25.4)	8.91 8.96	(33.5)	8.95 8.98	(34.3)		

Tab. 10: Auswertung der NMR-Daten von (R) in Bezug auf (VII-R) und (VII-P)

Durch das Asymmetriezentrum am C-8a sind zwei Epimere denkbar.



(VII-R)

Kalottenmodelle zeigen, daß die beiden Epimeren zwei zueinander spiegelbildliche Konformationen einnehmen (zumindest in erster Näherung). Kernmagnetische Nichtäquivalenz, wie sie bei gleichartigen Verbindungen beobachtet wurde [138,139], ist daher nicht zu erwarten.

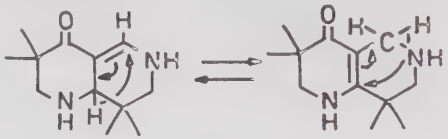
In beiden Epimeren steht das H an C-8a axial zur mittleren Molekülebene, in der sich auch das H an C-5 befindet. Somit bilden die Bindungen zu H-5 und H-8a fast einen Winkel von 90° miteinander. Allylische Kopplung zwischen diesen Wasserstoffen sollte daher klein sein; sie läßt sich weniger als 1 Hz abschätzen. Die gefundene Kopplung von 0.6 Hz (s. Tab. 10, H bei τ = 6.37, (R) in Pyridin gelöst) entspricht diesen Erwartungen. Die entsprechende Allylkopplung am H bei τ = 4.39 ist nicht eindeutig zu erkennen, da in diesem Fall eine (N)H-(C)H-Kopplung noch hinzukommt.

Zu vermerken ist die geringe Intensität des Methin-H in der Chloroform und in d-Methanol (τ = 4.62 bzw. 4.82). Für diesen Wasserstoff muß die Möglichkeit zu einem H-D-Austausch bestehen; eine andere Erklärung läßt sich für diesen Befund nicht finden.

Eine Protonierung als mögliche Ursache hierfür scheidet aus, da Enaminoketone ausschließlich am Carbonylsauerstoff protoniert werden [140 - 143].

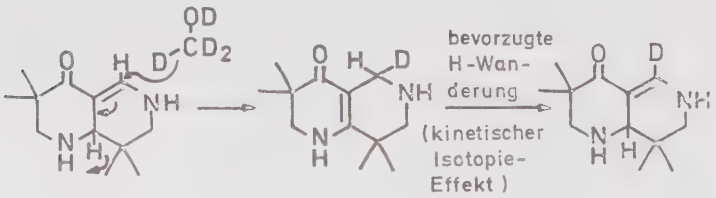
Weitere Deutungsversuche können nur hypothetischer Natur sein. Das Methin-H in (VII-R) befindet sich an einem Kohlenstoff mit partiell positiver Ladung. In unmittelbarer Nähe dazu steht das axiale H am C-8a, das aufgrund seiner Verknüpfung mit einer Aminogruppe als Hydrid reagieren kann.

Es ist daher vorstellbar, daß sich (VII-R) durch einen Hydridtransfer in (VII-P) umwandelt. Die Rückreaktion kann in gleicher Weise ablaufen.



(VII-R) (VII-P)

Der Hydridtransfer kann in dieser Form für den H-D-Austausch nicht verantwortlich gemacht werden, da es sich dabei um einen innermolekularen Vorgang handelt. Soweit Lösungsmittel mit Hydrid-Donoreigenschaften eingesetzt werden, ist anzunehmen, daß sich das Lösungsmittel auch an einem solchen Transfer-Mechanismus beteiligt. Dadurch wird eine H-D-Übertragung möglich.



Die je nach Art des eingesetzten Lösungsmittels wechselnden Anteile beider Komponenten in (R) und der auffällige H-D-Austausch können somit möglicherweise auf eine gemeinsame Ursache, den Hydridtransfer zwischen H-5 und H-8a, zurückgeführt werden.

3.15 Die Luftoxydation von (VII) zu (VIII)

Aus dem Massenspektrum der ersten, noch nicht besonders gereinigten Probe von (VII) war zu erkennen, daß neben (VII) noch eine weitere Verbindung (VIII) anwesend sein mußte. Sie war mit dem Molekulargewicht 220 m/e um zwei Masseneinheiten ärmer als (VII). Dieser Massenunterschied ließ vermuten, daß es sich bei (VIII) um ein Dehydroprodukt von (VII) handelte. Als Dehydrierungsmittel kam nur atmosphärischer oder im Reaktionsgemisch gelöster Sauerstoff in Frage.
Die Luftempfindlichkeit von (VII) machte sich bei verschiedenen Gelegenheiten bemerkbar. Beim Trocknen von frisch ausgefälltem (VII) im Exsikkator veränderte sich die Farbe von rot nach gelbbraun. Lösungen von (VII) in allen polaren und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln verloren in kürzester Zeit ihre anfänglich rote Farbe. Besonders auffallend war dies in DMSO, wo Oxydations- und Auflösegeschwindigkeit miteinander konkurrierten: Schlieren, die sich über einem kompakten Kristall von (VII) durch leichtes Bewegen des überstehenden Lösungsmittels bildeten, verschwanden unter Entfärbung in der Lösung.
Es wurde nun versucht, diese Dehydrierung von (VII) gezielt nachzuvollziehen.
Aus einer benzolischen Lösung von (VII) konnte durch Sättigen mit reinem Sauerstoff und Stehenlassen bis zur Entfärbung nur eine geringe Menge von (VIII) dargestellt werden. Der Hauptteil des Umsetzungsproduktes bestand aus nichtkristallinen braunen Schmieren.
Oxydation von (VII) mit aktivem Bleidioxyd [144] erfolgte erst bei Zusatz von Essigsäure. Diese wurde jedoch dabei durch Addition an (VIII) verbraucht, so daß zur Aufrechterhaltung der Reaktion immer neue Mengen an Essigsäure hinzugefügt werden mußten. Die isolierte gelbe Verbindung erwies sich als ein Gemisch, in dem auch (VIII) vertreten war.
Die besten Ergebnisse zur Darstellung von (VIII) wurden erzielt, wern man zu einer im Luftkontakt stehenden Benzol-

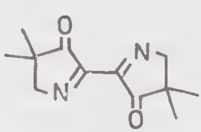
lösung von (VII) immer wieder kleine Mengen von (VII) hinzufügte, und zwar in dem Maße, wie (VII) durch den Luftsauerstoff verbraucht wurde. Auf diese Weise konnten größere Ausbeuten an (VIII) erhalten werden.

Durch die kombinierte Anwendung von spektroskopischen Daten aus den Massen-, IR- und NMR-Spektren und die Beobachtung, daß sich (VIII) mit Natriumthionit wieder in (VII) zurückverwandeln läßt, konnte die Struktur von (VIII) aufgeklärt werden (s. Tab. 11).

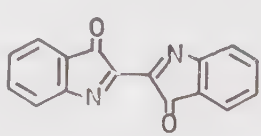
	Ergebnis	Auswertung
Massenspektrum	$C_{12}H_{[illegible]}N_2O_2$	Dehydroprodukt von (VII)
Reduktion mit Natriumdithionit	(VII)	
IR (KBr)	ν [illegible]	Fünfringketon ohne konjugative Verknüpfung mit einer Doppelbindung
^1H-NMR	nur zwei Signale	Fünfringe sind erhalten [illegible]
	τ [illegible] τ [illegible]	4 CH_3-Gruppen 2 N-(Aldimin)-CH_2-Gruppen

Tab. 11: **Charakteristische Daten aus den Massen-, IR- und NMR-Spektren von (VIII), sowie deren Auswertung**

(VIII) ist das 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi(1-pyrrolin)-3,3'-dion und steht mit dem Dehydroindigo auf der gleichen formalen Redoxstufe.

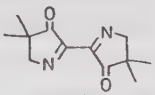
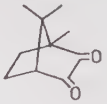


(VIII)



Dehydroindigo

Das π-System von (VIII) ist bis auf eine zusätzliche Heteroatomsubstitution an den Endpositionen gleich mit dem des Divinyl-butadien. PPP-Rechnungen an dem letzteren zeigen [145], daß im Gebiet von 200 bis 260 nm drei erlaubte Übergänge auftreten sollten (266, 243, 200 nm). Es ist zu erwarten, daß die Heteroatomsubstitution durch N-R bzw. O an den Kernpositionen eine leichte Verschiebung der UV-Übergänge mit sich bringt; grundsätzlich sollten (VII) wie auch Divinyl-butadien eine gleiche Anzahl von UV-Banden aufweisen.
Im UV-Spektrum von (VIII) tritt jedoch nur eine einzige π-π^*-Bande bei 215 nm auf (s. Tab. 12). In dieser Eigenschaft ähnelt (VIII) dem realen Divinyl-butadien, das ebenfalls nur eine Bande bei 217 nm besitzt. Man muß daher annehmen, daß sowohl (VIII) als auch das Divinyl-butadien über eine zentrale Bindung verdrillt sind.
Diese Feststellung läßt sich noch in folgender Weise bestätigen: Die beiden π-Teilsysteme von (VIII), die durch Überbrückung mit aliphatischen Resten zu Fünfringen fast planar sind, haben die gleiche π-Elektronenstruktur wie das 3-Oxo- und das 3-Methylen-cyclopenten-1. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß (VIII) wie auch die beiden letzteren Verbindungen jeweils nur eine einzige π-π^*-Bande bei etwa 220 nm besitzen (s. Tab. 12).
Die beiden langwelligen Banden von (VIII) bei 252 und 387 nm haben zweifellos n-π^*-Charakter, obgleich die über das Normalmaß hinausgehende Extinktion von $\lg\varepsilon$ = 2.91 bzw. 2.37 einer Diskussion bedarf.
Nach den in jüngster Zeit entwickelten Vorstellungen über das Zustandekommen solcher n-π^*-Elektronenübergänge bei α-Dicarbonyl-Verbindungen [150] führen HMO-Modelle zu keinen befriedigenden Aussagen. Erst eine Behandlung dieses Problems mit einer SCF-CNDO-Methode, bei der von Anfang an neben π- auch bestimmte δ-Orbitale als Basisfunktion mitberücksichtigt werden, bringt brauchbare Ergebnisse.
Wegen dieser komplizierten Zusammenhänge fällt es schwer,

	$\pi - \pi^*$ λ(max) nm (lgε)	$n - \pi^*$ λ(max) nm (lgε)	Lösungsmittel
 (VIII)	215 (3.79)	387 (2.37) 252 (2.91)	Cyclohexan
	a) 217 (4.47)		Isooctan
	b) 176 (~4.0)	478 (1.59) 290 (1.33)	Cyclohexan
	c) 218 (3.98)	d) ~320 (~1.7)	Äthanol
	e) 234 (4.16)		n-Heptan

Tab. 12: UV-spektroskopische Daten von (VIII) und von einigen verwandten Verbindungen zum Vergleich a) [146 - 148], b) [149,150], c) [151], d) [152], e) [153,154]

etwas genaues über den wirklichen Charakter der Banden bei 252 und 387 nm auszusagen. Man kann lediglich darauf verweisen, daß auch Kampferchinon (s. Tab. 12), als ein Beispiel für ein planares, zweifach kernsubstituertes Butadien-System, über diese beiden schwachen und in der Absorptionslage recht unterschiedlichen Banden verfügt.

Das Absorptionsverhalten von (VIII) entspricht somit dem der beiden 1-Pyrrolin-3-on-Untereinheiten. Die relativ hohe Extinktion der beiden n-π^*-Übergänge erklärt sich aus der Anwesenheit von zwei identischen Absorptionseinheiten in einem Molekül (VIII). Außerdem steckt in der vergleichsweise hohen Extinktion der Bande bei 252 nm ein Anteil der intensiven Bande bei 215 nm.

(VIII) ist nicht nur wegen seiner stereochemischen Struktureigenschaften, sondern auch wegen seiner Entstehungsweise aus (VII) von Interesse. Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit einigen mechanistischen Aspekten der Luftoxydation von (VII).

Die Dehydrierung von (VII) zu (VIII) durch Luftsauerstoff ist nicht so außergewöhnlich, wie man zunächst vermuten könnte. Es lassen sich in der Literatur viele analoge Beispiele nachweisen [155-158, 125, 126]. Anhand solcher Angaben kann man ein Ablaufschema für die Autoxydation von (VII) zu (VIII) zusammenstellen.

Da die Umsetzung von (VII) nach (VIII) auch ohne äußere Lichteinwirkung und mit normalem Luftsauerstoff vonstatten geht, kann angenommen werden, daß am ersten Reaktionsschritt der Singulett-Grundzustand von (VII) und der Triplett-Grundzustand des Sauerstoffs beteiligt sind. Die einzelnen Stadien der Umsetzung lassen sich dann wie folgt formulieren (s. Abb. 9):

1. Triplett-Sauerstoff wirkt auf Moleküle im Singulett-Zustand zunächst als Elektronen-Akzeptor. Dabei entstehen das Radikal-Kation (VII-a) und das O_2^--Anion.

2. (VII-a) setzt sich mit einem weiteren Sauerstoffmolekül zum Peroxyradikal (VII-b) um; gleichzeitig fängt O_2^- ein Proton ein und disproportioniert dann zu Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff [159,160].

3. (VII-b) zerfällt unter Sauerstoffabgabe in das Oxyradikal (VII-c).

4. Ein neu hinzutretendes Molekül (VII) transferiert Ladung, diesmal jedoch nicht wie im 1. Schritt auf den Sauerstoff, sondern auf das Oxyradikal (VII-c). Das dabei entstehende Anion stabilisiert sich durch Aufnahme eines Protons zu (VII-d).

5. Aus (VII-d) bildet sich durch eine abschließende Wasserabspaltung das Dehydroprodukt (VIII).

Kommt es im vierten Stadium der Reaktion wegen zu geringer Konzentration an (VII) nicht zum Ladungstransfer mit dem Radikal (VII-c), so bleibt diesem keine andere Möglichkeit, als sich in undefinierter Weise zu zersetzen.
Die Beobachtung, daß forciertes Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung von (VII) nur wenig (VIII), andererseits aber schrittweises Hinzufügen von (VII) zur Oxydationslösung gute Ausbeuten an (VIII) liefert, stehen mit dem entwickelten Reaktionsschema im Einklang:
Im ersten Fall wird (VII) schnell zum instabilen Oxyradikal (VII-c) verbraucht, ohne daß dieses Gelegenheit findet, sich mit einem weiteren Molekül (VII) umzusetzen.
Im zweiten Fall ist durch die ständige Zugabe von (VII) dieimmer in größerer Konzentration vorhanden. Das Oxyradikal (VII-c) ist dadurch imstande, sich in (VII-d) umzuwandeln.

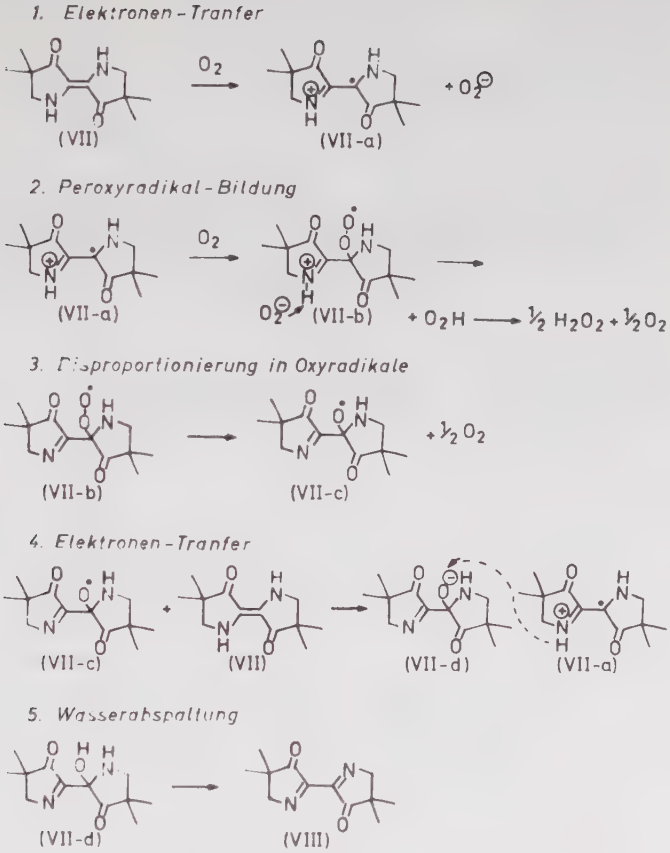
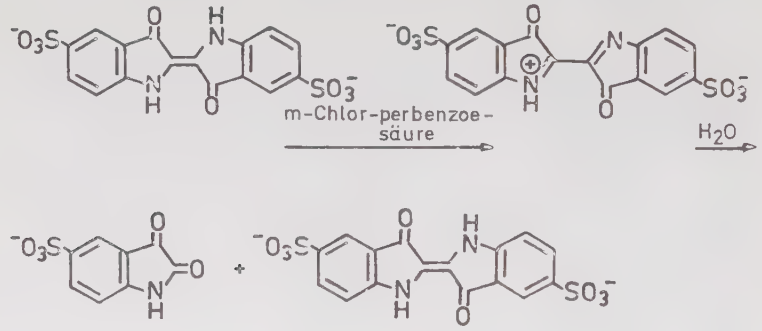
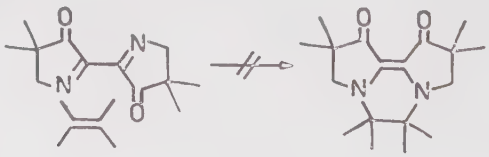


Abb. 9: Reaktionsmechanismen der Luftoxydation von (VII) zu (VIII)

Einige abschließende Anmerkungen betreffen die chemische Reaktionsbereitschaft von (VIII).
Anders als Dehydroindigo [161,162] zerfällt (VIII) nicht in eine Isatin- und Indigostufe (s. folgendes Beispiel für eine solche Dispropertionierung [163]).



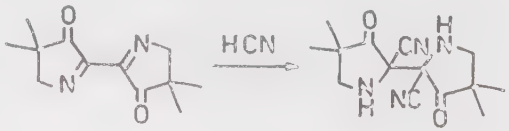
Die Additionsfähigkeit von (VIII) an elektronenreiche Doppelbindungen wurde mit Tetramethyläthylen überprüft; dabei zeigte sich keine Reaktion



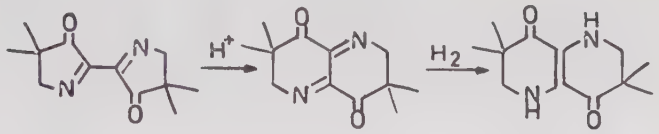
Weitere Umsetzungen mit (VIII) sind denkbar, sie wurden jedoch nicht näher untersucht.

1. Addition an die beiden C=N-Bindungen:

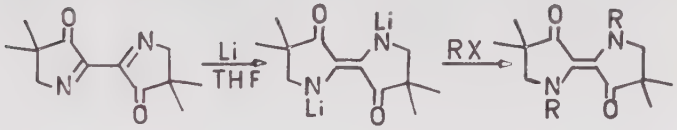
z. B.



2. Hydrolytische Ringöffnung, Umwandlung von (VIII) in ein isomeres, bizyklisches Sechsringsystem und nachfolgende Reduktion:



3. Reduktive Anionenbildung und nachfolgende Alkylierung [164]:



3.2 Die Darstellung von N-substituierten Derivaten und Isologen des Bismetaindolon

Die bisher dargestellten Isologen des Bismetaindolon sind sämtlich symmetrisch aufgebaut (s.Abschnitt 2.2). Der hier angestrebte Syntheseweg über ein Phosphorylid ist prinzipiell auch zur Darstellung von unsymmetrischen Bismetaindolon-Isologen geeignet. Da für solche Verbindungen ebenfalls spektroskopisches Interesse bestand (s. Abschnitt 4.2), wurde die präparative Zielsetzung auf diese Verbindungsgruppe erweitert. Außer dem N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX) wurden noch die beiden unsymmetrischen Isologen Monothiobiphthalyl (XXI) und N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (XXII) dargestellt. Eine Übersicht über die hier zu besprechenden Reaktionen geben die Abbildungen 10, 11 und 12.

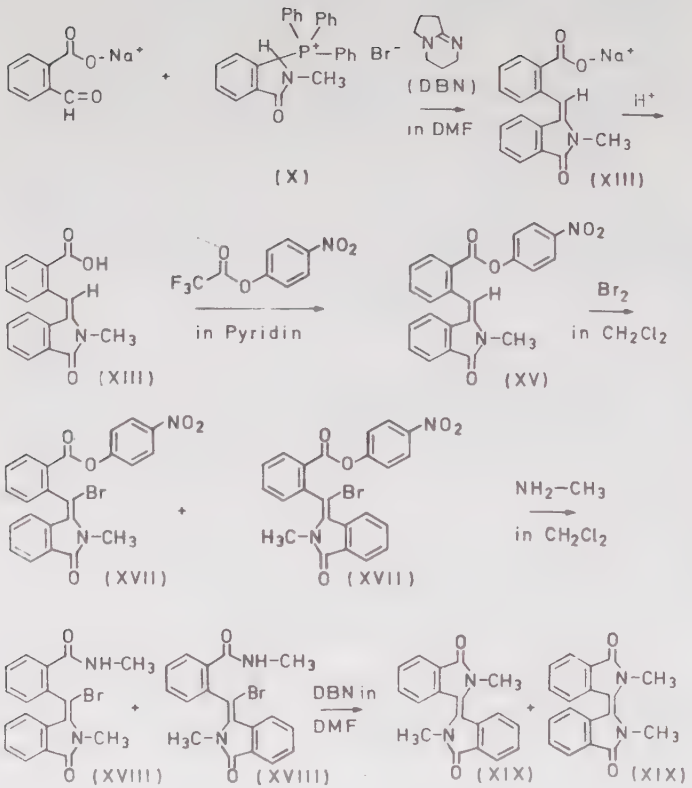


Abb. 10: Reaktionsschema zur Darstellung von N,N'-Dimethylbismetaindolon

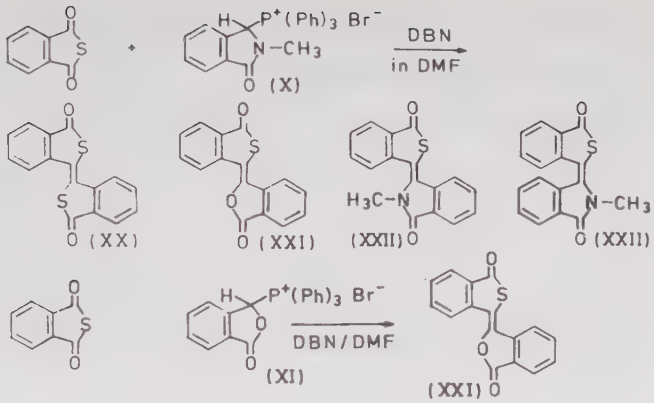


Abb. 11: Reaktionen zwischen Thiophthalsäureanhydrid und (X)- bzw. (XI)-Ylid

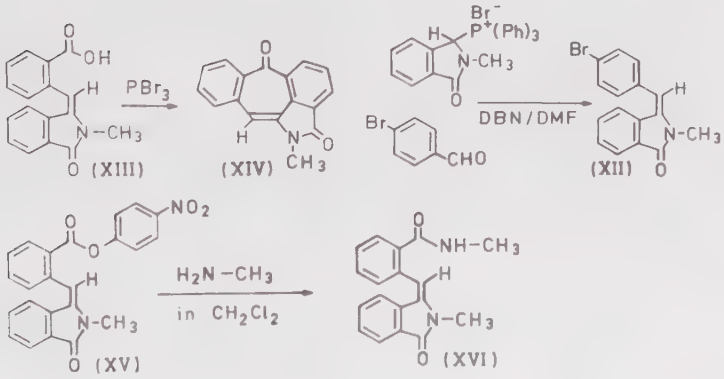
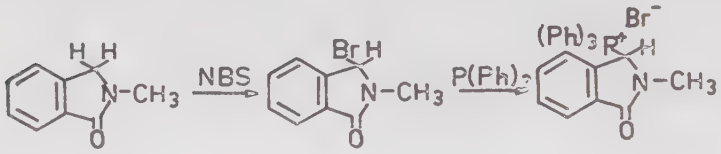


Abb. 12: Nebenreaktionen auf dem Wege zum N,N'-Dimethylbismetaindolon

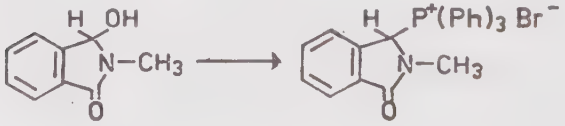
3.21 Die Darstellung des N-Methyl-phthalimidin-3-yl- und des Phthalidyl-triphenyl-phosphonium-bromid (X) bzw. (XI)

Zur Darstellung von (X) boten sich zwei Wege an:

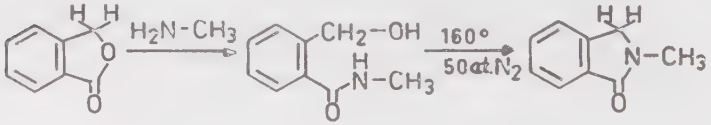
1. Bromierung von N-Methyl-phthalimidin und Umsetzung des entstandenen Bromids mit Triphenylphosphin



2. sauer katalysierter Austausch der OH-Gruppe von N-Methyl-3-hydroxy-phthalimidin durch Triphenylphosphin



Das erforderliche N-Methyl-phthalimidin der 1. Methode konnte in einer zweistufigen Synthese aus Phthalid gewonnen werden [165].



Phthalid selbst war durch Reduktion mit Zn/Cu aus Phthalsäureanhydrid zugänglich [166].

Bromierung von N-Methyl-phthalimidin mit NBS ergab instabiles 3-Brom-methyl-phthalimidin, das sofort in DMF aufgenommen und mit Triphenylphosphin umgesetzt wurde. Die Ausbeute an ausgefallenem (X) war jedoch gering.

Der Weg über die 2. Methode war weniger aufwendig. 3-Hydroxy-N-methyl-phthalimidin konnte durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Methanol gewonnen werden [167]. Andere Reduktionsmethoden erwiesen sich als nicht so sicher in der Ausführung [166,168].

Zur Darstellung des erforderlichen N-Methyl-phthalimid (IX) standen bislang nur umständliche Verfahren zur Verfügung [169,170]. Auf dem hier eingeschlagenen Weg, der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit N,N'-Dimethyl-harnstoff bei 195° in DMSO, gelang die Darstellung von (IX) auf eine einfache Weise (Harnstoff-Schmelzen [171] und die Verwendung von anderen, niedrig siedenden Lösungsmitteln erbrachten keine Umsetzung zu (IX)).

Die ohne Schwierigkeiten ablaufende Phosphoniumsalz-Bildung zu (X) nach der 2. Methode beruhte einerseits auf der leichten Austauschbarkeit von Substituenten an der 3-Position des Phthalimidins, andererseits auf der guten Nucleophilie des Triphenyl-phosphins, die selbst durch die Gegenwart von Bromwasserstoffsäure nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Eine zur 2. Methode gleichartige Darstellung von Phosphoniumsalzen, die jedoch von Allylalkoholen ausgeht, ist in der Literatur beschrieben [172 - 174].

Zur Darstellung von (XI) wurde ein zur 1. Methode analoger Weg gewählt, da in diesem Fall das 3-Bromphthalid leicht aus Phthalid mit NBS erhältlich ist [175].

Die Phosphoniumsalze (X) und (XI) besitzen das gleiche π-Elektronengerüst wie z. B. Phthalimidin. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die UV-Spektren von (X), (XI) und Phthalimidin stark ähneln (s. Tab. 15).

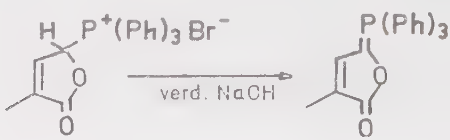
	λ_{max} [nm] (lg ε)			Lösungsmittel
(X)	223 (4.42)	266 (3.3[illegible])	274 (3.[illegible])	Äthanol
(XI)	[illegible] (4.[illegible])	[illegible] (3.63)	275 (3.65)	Äthanol
Phthalimidin	[illegible] (4.[illegible])	271 (3.13)	[illegible] (3.17)	Cyclohexan

Tab. 13: UV-Daten von (X), (XI) und Phthalimidin

Die UV-Daten von (X) und (XI) sind im Hinblick auf die relativ langwellige Lichtabsorption der zugehörigen Ylide von Interesse (s. Abschnitt 3.22).
Die HC-P^+-Gruppe in (X) und (XI) ist im IR-Spektrum (krist. in KBr) an den ν(CH)-Banden bei 2778/2761 bzw. 2774/cm, im NMR-Spektrum (gelöst in $CDCl_3$) an den Signalen bei $\tau = 0.65$ bzw. 0.17 zu erkennen. Die nicht beobachtbare CH-P^+-Kopplung beruht auf der Verknüpfung der Benzal-Gruppe in (X) und (XI) mit stark induktiv wirkenden Substituenten N-CH_3 bzw. O [176].

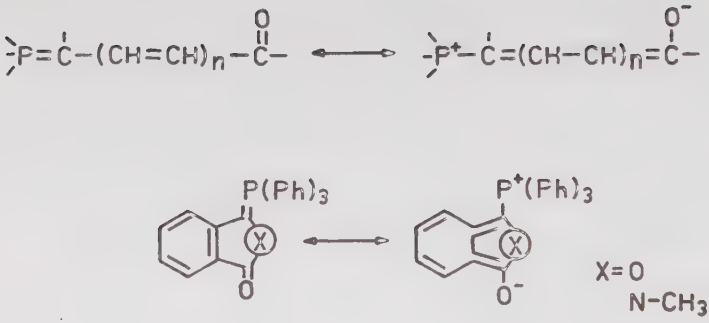
3.22 Ylid-Bildung aus (X) und (XI)

Phosphoniumsalze, die mesomeriestabilisierte Phosphorane bilden können, lassen sich im allgemeinen bereits mit schwachen Basen in ihre Ylide überführen. So geht z. B. ein in der Literatur beschriebenes Phosphoniumsalz mit Butenolid-Rest [177], das strukturell ähnlich wie (X) und (XI) aufgebaut ist, schon beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge in sein Ylid über.



Ein gleiches Verhalten zeigen (X) und (XI) nicht. Erst bei Verwendung von DBN als Base und DMF als Lösungsmittel kommt es zur Ylid-Bildung. Zusätze von Wasser und Alkohol zur DMF-Lösung zerstören die Ylide.
Die Reaktionsbereitschaft des (X)-Ylids wurde mit p-Brom-benzaldehyd als Reaktionspartner überprüft. Mit diesem reaktiven Aldehyd lief die Wittig-Reaktion innerhalb von Sekunden ab. Die Isolierung des gebildeten p-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XII) bereitete Schwierigkeiten, da das stets begleitende Reaktionsprodukt Triphenylphosphinoxyd als Lösungsvermittler wirkte. Die geringen Ausbeuten (49% d. Th.) waren auf die verlustreiche Aufbereitung des Reaktionsgemisches zurückzuführen.
Aus dem NMR-Spektrum (s. Versuchsbeschreibung zu (VII), Abschnitt 6.2) erkennt man, daß (VII) überwiegend in einer einzigen Konfiguration vorliegt. Dies bedeutet, daß die Wittig-Reaktion zu (VII) weitgehend stereoselektiv abläuft. Welches der beiden cis-trans-Isomeren überwiegend vorhanden ist, läßt sich jedoch aus dem NMR-Spektrum allein, d. h. ohne Vergleichsmöglichkeiten mit ähnlichen Substanzen, nicht entscheiden. Im Abschnitt 3.25 soll versucht werden, mit Hilfe von Vergleichssubstanzen eine Zuordnung vorzunehmen.

Die Ylide von (X) und (XI) konnten nicht als Reinsubstanzen isoliert werden, da sich diese als äußerst instabil, vor allem gegen Luftsauerstoff, erwiesen. Die Lichtabsorption der Ylide war deshalb die einzige spektroskopische Eigenschaft, die von ihnen ermittelt werden konnte. Die Extinktionen ließen sich wegen der großen Sauerstoffempfindlichkeit der Ylide nicht genau bestimmen.
Die relativ langwellige Lichtabsorption (s. Tab. 14), die als rote Lösungsfarbe in Erscheinung tritt, beruht auf der Anwesenheit von Merophosphinin-Systemen [178] in diesen Yliden.



	λ_{max} [nm] (lgε)		Lösungsmittel
(X) -Ylid	396 (~4.05)	318 (~3.9)	DMF mit
(XI)-Ylid	419 (~4.1)	302 (~3.8)	DBN-Zusatz

Tab. 14: UV/S-Daten des (X)- bzw. (XI)-Ylids

In den Yliden sind die Merophosphinin-Systeme durch die π-Elektronen-Donatoren O bzw. N-CH_3 überbrückt. An der kurzwelligen Verschiebung der langwelligen Lichtabsorptionsbande beim Wechsel vom N-CH_3- zum O-Ylid, d. h. bei Schwächung des Donators im Brückenglied, erkennt man, daß die zur maximalen Farbvertiefung erforderliche π-Elektronen-Delokalisierung durch Donatorwirkung verringert wird. Dieser Effekt, eine Art "Auxochromie-Inversion" [21,26], erklärt sich aus der Verminderung der Akzeptorfähigkeit der Carbonylgruppe bei direkter Verknüpfung mit einem Donator.

3.23 Darstellung des o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII)

Aus Abschnitt 2.2 ging hervor, daß die Darstellung von (XIII) durch eine Wittig-Reaktion zwischen dem (X)-Ylid und einem Phthalaldehyd-Derivat erfolgen sollte. Die Wahl eines geeigneten Derivates ergab sich aus den folgenden Überlegungen:

Die sogenannte "Phthalaldehydsäure" ist als Reaktionskomponente nicht einsetzbar, da diese in Wirklichkeit als das 3-Hydroxy-phthalid (d. h. in Form eines inneren Acetals zwischen Aldehyd- und Carbonsäure-Gruppe) vorliegt [90,91]. Die für die Wittig-Reaktion notwendige Freisetzung der Aldehydgruppe ist nur dann zu erreichen, wenn die Carbonsäure-Funktion entweder als Carbonat-Salz oder als Carbonsäureester fixiert ist. Zwischen beiden Möglichkeiten mußte entschieden werden.

Der Einsatz eines in DMF schwer löslichen Carbonat-Salzes der Phthalaldehydsäure bringt zunächst Nachteile, da wegen der Heterogenität des Reaktionsgemisches die Umsetzungsgeschwindigkeit gering ist. Andererseits kann die Trennung der beiden Reaktionsprodukte Triphenylphosphinoxyd und das Natriumsalz von (XIII) einfach durch Filtration erfolgen, weil das erste Produkt in DMF gelöst bleibt, das zweite jedoch als Salz ausfällt. Die gute Aufarbeitungsmöglichkeit bei Verwendung eines Phthalaldehydsäure-Salzes, die bei Einsatz eines entsprechenden Esters nicht gegeben war, gab den Ausschlag für den Einsatz dieses Derivates.

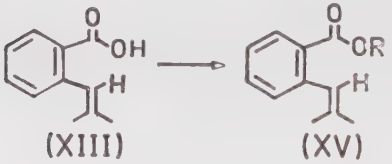
Die Umsetzung zwischen dem (X)-Ylid und dem Natriumsalz der Phthalaldehydsäure wurde unter leicht abgewandelten Bedingungen der Reaktion zu (XII) ausgeführt. Damit sich das obige Salz besser in DMF auflöst, wurde auf eine besondere Abführung der Reaktionswärme verzichtet. Spuren von Triphenylphosphinoxyd, die bei Filtration des Natriumsalzes von (XIII) mitgeschleppt wurden, konnten beim Auflösen des Salzes in

Wasser beseitigt werden. Vorsichtiges Ansäuern dieser Lösung ergab rohes (XIII).
Aus dem NMR-Spektrum von (XIII) war zu ersehen, daß nur eine einzige Konfiguration vorlag (eine $N\text{-}CH_3$-Bande bei τ = 6.60). Die Frage, welche der beiden Konfigurationen in (XIII) anwesend ist, wird im Abschnitt 3.25 erörtert.

3.24 Darstellung des N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)

Mit der Darstellung von (XIII) war bereits das notwendige Kohlenstoffgerüst zum Aufbau von (XIX) vorhanden. Es mußten nun noch die folgenden drei Operationen ausgeführt werden:

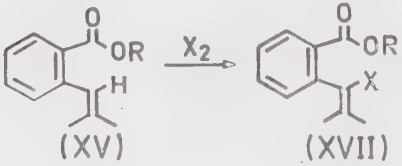
1. Die Carbonsäure von (XIII) war auf eine solche Weise umzuwandeln, daß daraus später eine Amidgruppe dargestellt werden konnte.



(XIII) (XV)

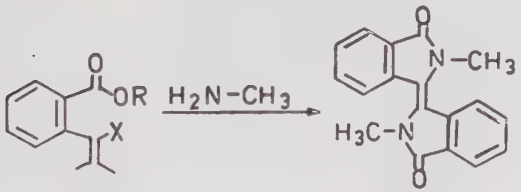
OR = leicht substituierbare Gruppe

2. Der Wasserstoff an der zentralen Doppelbindung von (XIII) mußte durch einen leicht austauschbaren Substituenten X ersetzt werden.



(XV) (XVII)

3. Nach diesen Vorbereitungen an (XIII) mußte mit Methylamin ein Ringschluß zu (XIX) herbeigeführt werden.

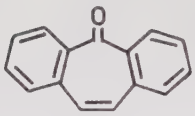


(XVII) (XIX)

3.241 Umwandlungen an der Carbonsäure-Funktion von (XIII)

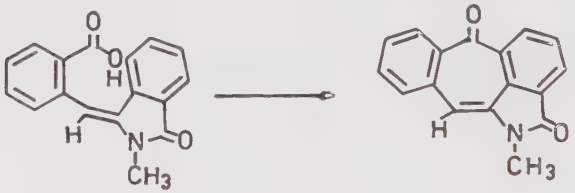
Als nächstliegender Weg zur Synthese eines aktivierten Esters von (XIII) bot sich die Reaktion zwischen einem Säurechlorid von (XIII) und einem Alkoholat oder Phenolat an. Bei allen Versuchen, ein solches Säurehalogenid darzustellen, trat selbst unter den mildesten Bedingungen (z. B. Einsatz von Thionylchlorid in Benzol, Zimmertemperatur) sofort eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches ein, die mit der Säurechlorid-Bildung nicht zu vereinbaren war. Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte als einzige Substanz eine rote Verbindung (XIV) isoliert werden, die sich insbesondere durch das Fehlen der Carbonsäuregruppe (keine Löslichkeit in Alkalilauge) und durch die zahlreichen, nach längeren Wellenlängen immer weniger intensiven Lichtabsorptionsbanden auszeichnete (s. Versuchsbeschreibung zu (XIV), Abschnitt 6.2).

Ein gleiches Verhalten zeigt das von Treibs und Klinkhammer angegebene "Dibenzsuberon" (A) [179].



(A)

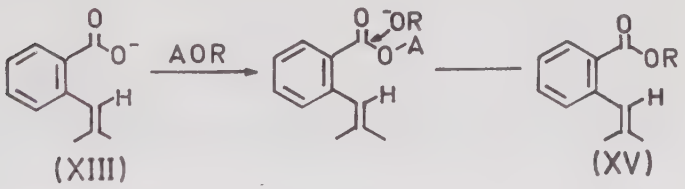
Eine Verbindung mit einem solchen Strukturelement (A) konnte aus (XIII) durch Kernacylierung entstanden sein.



XIII XIV

Weitere spektroskopischen Daten (NMR: zwei zum Tropolon-CO periständige H, τ = 1.75 und 1.44, IR: ν (C=O)-Banden des Tropolons und des Amids bei 1692 und 1670, eine ν (C=C)-Bande bei 1613/cm) stützten diese Struktur. Spektroskopische Vergleiche von (XIV) mit ähnlichen Verbindungen [180 - 184] (die durch das pharmakologische Interesse an solchen Substanzen recht zahlreich sind) und die Elementaranalyse sicherten die Struktur von (XIV) endgültig ab.
(XIV) ist in der IUPAC-Nomenklatur als N-Methyl-4,11-dihydrobenzo(5,6)cyclohept(1,2,3-c,d)-isoindol-4,11-dion zu bezeichnen; eine ähnliche Benennung wurde für eine mit (XIV) verwandte Verbindung, die jedoch eine andere Benzoanellierung aufwies, vorgenommen (The Ring Index, Suppl. I, Nr. 9000)[185].

Eine weitere Möglichkeit, einen aktiven Ester von (XIII) darzustellen, bestand in der Umsetzung eines Carbonat-Salzes von (XIII) mit einem Ester (AOR), dessen zugehörige Säure (AOH) acider als die Carbonsäure von (XIII) ist.



(XIII) (XV)

Hierbei kommt es unter zwischenzeitlicher Existenz eines gemischten Säureanhydrids -(C=O)-OA zu einer Esterbildung.

Der "Alkohol"-Rest ROH mußte im Hinblick auf die nachfolgenden Reaktionen zwei Eigenschaften besitzen: Für den Bromierungsschritt (s. Abschnitt 3.242) durfte R von Br nicht angegriffen werden. In der Aminolyse-Reaktion (s. Abschnitt 3.243) mußte der Rest OR leicht gegen $NH\text{-}CH_3$ austauschbar sein. Beide Eigenschaften vereinigte der p-Nitrophenolat-Rest in sich.

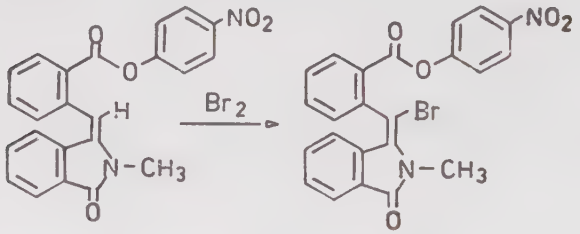
Von den beiden bekannten Reagenzien mit einem solchen Rest, Di-(p-nitrophenyl)-sulfit [186,187] und p-Nitrophenyl-trifluoracetat [188], war das letztere besonders leicht aus Trifluoressigsäureanhydrid und p-Nitrophenol darstellbar. Es wurde zur Umsetzung mit (XIII) in Pyridin als Base benutzt.

Der entstandene p-Nitrophenyl-Ester (XV) wurde auf seine Bereitschaft zur Aminolyse überprüft. Es zeigte sich, daß die Amid-Bildung schon mit geringen Überschüssen an wäßrigem Methylamin leicht vonstatten ging. Das gebildete N-Methylamid (XVI) wurde mit zur Bestimmung der cis-trans-Konfiguration in der Verbindungsreihe (XII) bis (XIX) herangezogen (s. Abschnitt 3.25). Für die nachfolgende Bromierung eignete sich (XVI) wegen dessen sekundärer Amidgruppe nicht. Entsprechende Handversuche ergaben zwar ein bromiertes Produkt,

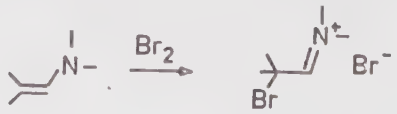
das allerdings aus einem N-Brom-amid bestand, da es keine Zyklisierung zu (XIX) zeigte.

3.242 Bromierung von (XV) zu (XVII)

Der Ersatz des Benzyliden-H in (XV) durch Br bot keine besonderen Schwierigkeiten, da einfaches Behandeln mit Brom direkt zum gewünschten α-Brombenzyliden-Derivat (XVII) führte.



Die nur **einmalige** Addition von Br^+ erinnert an das Verhalten von **Enaminen**:



Die Reaktionsweise der Benzyliden-Gruppe in (XV) findet man bei den nucleophilen Substitutionen von Methylen-phthalimidinen [189,190,121], die ebenfalls unter Erhalt der Doppelbindung ablaufen. Einen direkten Vergleich zur obigen Reaktion (XV) $\longrightarrow$ (XVII) gestattet die Bromierung einiger Benzyliden-Derivate von N-substituierten Phthalimidinen [191] und von Thiophthaliden [192].

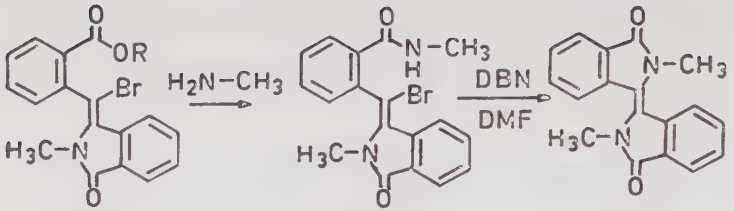
(XVII) bestand nach den Aussagen des NMR-Spektrums zu gleichen Teilen aus dem cis- und trans-Isomeren. Mit dem Licht einer Wolfram-Lampe ließ sich das cis-trans-Verhältnis zugunsten des cis-Isomeren verschieben (s. Versuchsbeschreibung zu (XVII) in Abschnitt 6.2 und die Ausführungen in Abschnitt 3.25).

3.243 Amidbildung zu (XVIII), Zyklisierung zu (XIX)

(XVII) besitzt zwei Stellen, die durch N-CH_3 substituierbar sind:

1. die Brom-benzyliden-Gruppe und
2. der p-Nitrophenylester

Für die Zyklisierung zu (XIX) war erforderlich, daß an beiden Positionen Substitutionen eintraten.
Behandeln von (XVII) mit Methylamin ergab ein Produkt (XVIII), in dem nur der p-Nitrophenyl-Rest, nicht jedoch der Brom-Substituent ausgetauscht war. Zur Zyklisierung des entstandenen α-Brombenzyliden-N-methylamid-Derivats (XVIII) zu (XIX) war somit eine weitere Operation nötig.
Der einzig verbleibende Weg, den Ringschluß zu erreichen, bestand darin, das N-Methylamid in (XVIII) zu deprotonieren, um dadurch die Nucleophilie der angreifenden Gruppe zu erhöhen. Für diese Operation bewährte sich, wie schon in der Ylid-Bildung (s. Abschnitt 3.22), DBN als Base. In DMF als Lösungsmittel trat die Zyklisierung innerhalb von 15 Min. bei Zimmertemperatur ein.



(XVII) (XVIII) (XIX)

Der Mechanismus des Zyklisierungsschrittes wirft in Bezug auf die daran beteiligten Agenzien keine Fragen auf. Ein Problem verbirgt sich jedoch im eingeschlagenen Reaktionsweg. Ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus, bei dem sich die eintretende Gruppe zunächst an die Doppelbindung anlagert, ehe eine andere, substituierte Gruppe austritt, widerspricht dem nucleophilen Charakter des Methylen-C in Methylen-phthalimidinen (s. Ausführungen in Abschnitt 3.242).

Eine direkte Br-Substitution, vermutlich durch Annäherung des Amid-Anions senkrecht zur π-Elektronenebene der Methylen-Gruppe in (XVIII), bleibt dann die einzig andere Möglichkeit.

Nach den Aussagen des NMR-Spektrums liegt (XIX) überwiegend in der trans-Form vor. Eine ausführliche Erörterung der stereochemischen Eigenschaften von (XIX) und dem strukturverwandten Monothio-Isologen (XXII) findet im Abschnitt 3.26 statt. Die IR- und UV/S-Eigenschaften von (XIX), (XXII) und anderen Isologen des Bismetaindolon sollen im Zusammenhang mit PPP-Daten in Abschnitt 4.2 diskutiert werden.

3.25 Konfigurationen der dargestellten N-Methyl-benzyliden-phthalimidine

In den NMR- und UV-Spektren von (XII), (XIII), (XV), (XVI), (XVII) und (XVIII) waren einige außergewöhnliche Befunde festzustellen, die darauf schließen ließen, daß in diesen Verbindungen besondere sterische Verhältnisse vorliegen. Dies gab Veranlassung, deren Stereochemie näher zu untersuchen.
Erste realistische Vorstellungen über den sterischen Aufbau von (XII), (XIII), (XV), (XVI), (XVII) und (XVIII) konnten anhand von Modellzeichnungen gewonnen werden. Als exemplarische Muster für die gesamte Reihe der N-Methyl-benzyliden-phthalimidin-Derivate wurden hierzu das Benzyliden- und das α-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (A) bzw. (B) herangezogen (s. Abb. 13). Die Zeichnungen zeigen die Verbindungen in einer ebenen Anordnung und mit dem Raumbedarf der Substituenten in der Nähe der möglichen Verdrillungsstellen.

An den auftretenden Überlagerungsstellen der Substituenten (in Abb. 13 durch schwarze Flächen dargestellt) erkennt man, daß keine der Verbindungen (A) und (B) eine vollkommen coplanare Anordnung annehmen kann. Vergleicht man das Ausmaß der Überdeckungen in den einzelnen Konfigurationen von (A) und (B), so ergibt sich folgendes:
Die durch N-Methylgruppe und orthoständigen Benzyliden-Wasserstoff verursachten Behinderungen sind bei (A-trans) stärker als bei (A-cis). Der bei (B) hinzukommende α-Brom-Substituent vergrößert noch die Überdeckungen. Im Gegensatz zu (A) sind jedoch bei (B) die sterischen Behinderungen in beiden Konfigurationen näherungsweise gleich groß.
Wie Brooker [193] und später Hofer [194] gezeigt haben, ist in einem thermisch eingestellten Reaktionsgemisch diejenige Konfiguration mit größerer Wahrscheinlichkeit anzutreffen,

bei der sich die Wirkungsradien der Substituenten unmittelbar neben den Verdrillungsstellen am wenigsten überlagern. Es ist daher zu erwarten, daß (A) überwiegend in der cis-Konfiguration, (B) dagegen zu etwa gleichen Teilen in beiden Konfigurationen vorliegt.

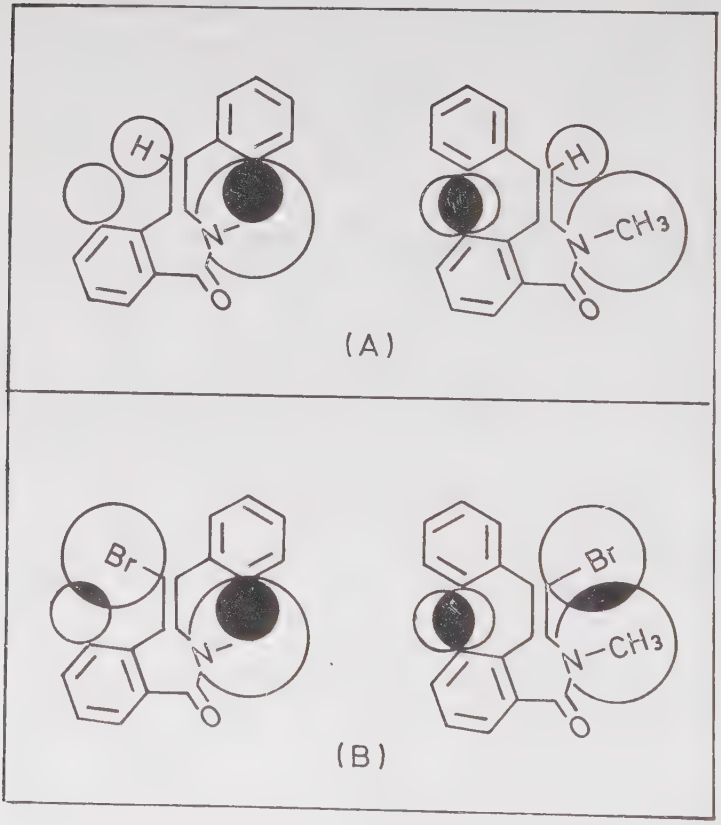
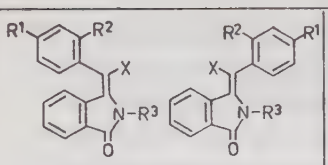


Abb. 13: Modellzeichnungen von Benzyliden- und α-Brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin

Der in den Verbindungen (XIII), (XV), (XVI), (XVII) und (XVIII) vorhandene orthoständige Substituent (R) der Benzyliden-Gruppe ist in seiner Raumerfüllung voluminöser als ein Aromatenwasserstoff. Inwieweit (XIII), (XV), (XVI), (XVII) und (XVIII) eine möglichst coplanare Einstellung einnehmen können, hängt daher allein von der Raumerfüllung des Benzylidenwasserstoffs, also vom kleinsten der konkurrierenden Substituenten, ab. Schon ohne eine genaue Angabe über die Größe von (R) läßt sich übersehen, daß mit zunehmendem Raumbedarf von (R) die konformative Drehbarkeit des Benzolringes der Benzyliden-Gruppe immer stärker eingeengt wird. Bei α-Brom-Derivaten wie (XVII) und (XVIII) sollte dieser Effekt noch stärker ausgeprägt sein.
Die aus den Modellzeichnungen gewonnenen Aussagen über das vorliegende cis-trans-Verhältnis bei (A) bzw. (B) lassen sich daher ohne Einschränkung auf (XIII), (XV) und (XVI) bzw. auf (XVII) und (XVIII) übertragen.

Die hier entwickelten Vorstellungen sind nun anhand der UV- und NMR-Spektren von (XII), (XIII), (XV), (XVI), (XVII) und (XVIII) zu überprüfen.
Die UV-Spektren (s. Tab. 15) zeigen nur eine geringe und zudem noch vollkommen unspezifische Wellenlängenvarianz in Abhängigkeit vom unterschiedlichen Substituenten (R) in den obigen Verbindungen. Dieser Befund kann nur durch die bereits aus Modellzeichnungen getroffene Feststellung gedeutet werden, daß zwischen dem Phthalimidin und der Benzolgruppe des Benzyliden-Systems keine Coplanarität besteht. Zu gleichen Schlußfolgerungen an ähnlichen Substanzen kamen auch Marsili und Scartoni [191], die ihre Aussagen zusätzlich noch auf UV-Daten der getrennt vorliegenden cis-trans-Isomeren stützen konnten (s. Tab. 15, unterer Teil)
In den NMR-Spektren der Brommethylen-Derivate (XVII) und (XVIII) sind die beiden cis-trans-Isomeren eindeutig an zwei, abweichend von der Normallage auftretenden Signalen zu erkennen, die zu einem einzigen aromatischen Wasserstoff (c) jeweils in der cis- oder trans-Konfiguration gehören (s. Tab.16).

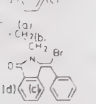
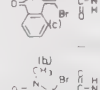
		$\lambda_{(max)}$ [nm] (lg ε) in Äthanol		
XII	R^1: Br R^2: H R^3: CH_3 X : H	327(4.15)	267(4.00)	218(4.47)
XIII	R^1: H R^2: (CO)–OH R^3: CH_3 X : H	326(4.13)	262(4.05)	214(4.56)
XV	R^1: H R^2: (CO)–O– R^3: CH_3 X : H	330(4.09)	267(4.36)	
XVI	R^1: H R^2: (CO)–NH–CH_3 R^3: CH_3 X : H	325(4.13)	261(4.04)	
XVII	R^1: H R^2: (CO)–O– R^3: CH_3 X : Br	323(4.11)	268(4.42)	
XVIII	R^1: H R^2: (CO)–NH–CH_3 R^3: CH_3 X : Br	326(4.10)	267(4.09)	

cis trans	R^1: H R^2: H R^3: CH_2–CH_2– X : H	326(4.15) 324(4.15)	268(4.00) 269(4.05)	221(4.52) 222(4.53)
cis trans	R^1: H R^2: H R^3: CH_2– X : H	326(4.13) 324(4.18)	268(4.00) 270(4.18)	
cis trans	R^1: H R^2: H R^3: CH_2–CH_2– X : Br	328(4.12) 332(4.13)	268(4.04) 268(4.00)	220(4.54) 224(4.50)
cis trans	R^1: H R^2: H R^3: CH_2– X : Br	320(4.09) 330(4.12)	268(4.00) 268(4.00)	

Tab. 15: UV-Daten der dargestellten N-Methyl-benzyliden-phthalimidine (XII), (XIII), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) und einiger verwandter Verbindungen

	NMR-Daten (τ, $CDCl_3$)			
	7.59(a)	6.17(b)	3.29(c)	2.27(d)
	7.00(a)	5.95(b)	3.66(c)	2.25(d)
XII a		7.02(b)	3.40(c)	2.1-2.3(d)
XII b		6.69(b)	3.63(c)	
XV		6.62(b)	3.11(c)	2.19(d)
XVI	7.12(a) ($^3J_{NH-CH_3}$=4Hz)	6.66(b)	3.28(c)	?

Tab. **17**: charakteristische NMR-Daten für einige N-substituierte Benzyliden-phthalimidine

	NMR-Daten (τ, $CDCl_3$)			
	7.50(a)	6.51(b)	1.21(c)	2.20(d)
	6.89(a)	5.41(b)	3.99(c)	2.27(d)
XVII a		7.24(b)	1.22(c)	
XVII b		6.25(b)	4.06(c)	
XVIII a		7.28(b)	1.12(c)	
XVIII b 		6.27(b)	4.05(c)	

Tab **16** charakteristische NMR-Daten für einige N-substituierte α-Brom-benzyliden-phthalimidine

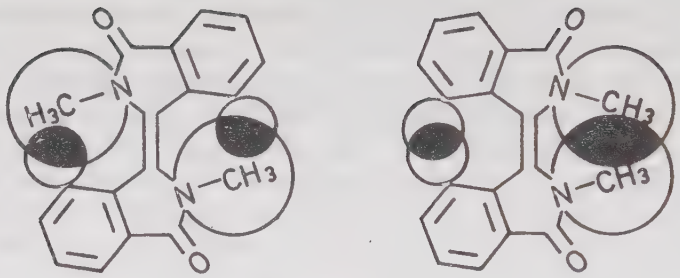
Die chemische Verschiebung des bei hohem Feld zu beobachtenden ersten Signals ((XVII b): τ = 4.06 (c), (XVIII): 4.05 (c), s. Tab. 16) kann nur durch einen senkrecht zum Phthalimidin-System stehenden Benzyliden-Benzolring verursacht werden, da hierdurch dieser Wasserstoff (c) stärker abgeschirmt wird. Eine solche Stellung zweier Benzolringe ist nur in der cis-Konfiguration möglich.
Das bei niedrigem Feld beobachtbare zweite Signal ((XVII a): 1.22 (c), (XVIII a): 1.12 (c), s. Tab. 16) beruht auf der Anisotropie-Wirkung des Methylen-Broms auf den Wasserstoff (c) im Phthalimidin-Teil. Eine solche Bande kann nur in der trans-Konfiguration auftreten. Im Gegensatz zum ersten Signal lassen sich hieraus keine Schlüsse auf eine mögliche Verdrillung des Benzyliden-Benzolringes ziehen. Jedoch spricht das bei relativ hohem Feld liegende N-CH_3-Signal (b) der trans-Konfiguration ((XVII a): τ = 7.24, (XVIII a): 7.28 im Vergleich zu N-Methyl-phthalimid: 6.85, (XVII b): 6.25 und (XVIII b): 6.27) für eine solche Verdrillung. Marsili und Scartoni [191] kommen bei ähnlichen Substanzen zu gleichartigen Zuordnungen (s. Tab. 16, oberer Teil).
Größere Schwierigkeiten als bei (XVII) und (XVIII) bereitet die Konstitutionsbestimmung bei den bromfreien Verbindungen (XII), (XV) und (XVI) (s. Tab. 17), da deren NMR-Spektren keine, abseits von der Normallage auftretenden Aromatenwasserstoff-Signale erkennen lassen. Dies beruht einerseits auf der größeren Beweglichkeit des Benzyliden-Benzolringes, (wie schon aus den Modellzeichnungen gefolgert), andererseits auf dem Fehlen des Bromsubstituenten. Als einzig sichere Zuordnungsmöglichkeit für die cis- und trans-Konfiguration bleibt das NMR-Signal (b) der N-Methylgruppe des Phthalimidinrestes.

Geht man erneut von der Vorstellung aus, daß in trans-konfigurierten Verbindungen wie z. B. (XII a) die gegenseitige Behinderung von N-Methylgruppe des Phthalimidin-Teils und Benzolring des Benzylidenrestes die coplanare Einstellung beider Molekülteile verhindert, die N-Methylgruppe somit stärker in das Abschirmfeld des benachbarten Benzolringes

kommt, so ist für die trans-Verbindung ein bei relativ hohen τ-Werten liegendes N-CH_3-Signal zu erwarten.
Anhand von (XII), der einzigen bromfreien Verbindung mit beiden Konfigurationen, gelingt eine Zuordnung der N-CH_3-Signale: Die prozentual nur in geringen Mengen anwesende Verbindung (XII a) mit τ = 7.02 (b) ist der trans-Konfiguration, die in überwiegenden Anteilen vertretene Verbindung (XII b) mit τ = 6.69 (b) ist der cis-Konfiguration zuzuschreiben. Eine analoge Konfigurationsbestimmung nahmen Marsili und Scartoni [191] an einer ähnlichen Verbindung vor (s. Tab. 17, oberer Teil).
Die Festlegung der in (XV) und (XVI) allein vorkommenden Konfiguration gelingt durch Vergleich mit (XII): Das N-CH_3-Signal in (XV) und (XVI) (τ = 6.62 (b) bzw. 6.66 (b)) stimmt gut mit dem von (XII b) bei τ = 6.69 (b) überein. Es ist anzunehmen, daß (XV) und (XVI) als cis-Verbindungen vorliegen.

3.26 Konfigurationen des N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)

In Abschnitt 3.25 wurde gezeigt, daß das cis-trans-Verhältnis bei den ringoffenen Vorprodukten zu (XIX) maßgeblich vom sterischen Einfluß der N-CH_3-Gruppe mitbestimmt wird. Es war nun der Frage nachzugehen, ob und inwieweit auch bei (XIX) ein solcher stereochemischer Effekt anzutreffen ist.



(XIX)

Abb. 14: Modellzeichnungen von N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)

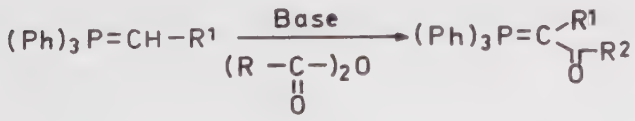
Nach den Aussagen der Modellzeichnungen (s. Abb. 14) liegt (XIX) sowohl in der cis- als auch in der trans-Konfiguration in verdrillter Form vor. Der Verdrillungswinkel in der cis-Konfiguration ist aufgrund der ausgedehnteren Substituenten-Überdeckungen (s. schwarze Flächen in Abb. 14) größer als in der trans-Konfiguration. Die trans-Verbindung stellt somit die thermodynamisch stabilste Form von (XIX) dar; ihr ausschließliches Vorliegen kann jedoch nicht erwartet werden.

Ein eindeutiger Beweis für die Anwesenheit beider Konfigurationen ist aus dem NMR-Spektrum von (XIX) zu erhalten: Zwei N-CH_3-Signale bei τ = 6.58 und 6.52 im Verhältnis 24 : 76 sind hierfür weniger charakteristisch als das Auftreten eines separaten Signals bei τ = 1.79, das zwei benachbarten Aromatenwasserstoffen der cis-Konfiguration zuzuordnen ist. Da die relativ niedrige Lage dieses Signals durch die gegenseitige Entschirmung der beiden Benzolringe bei coplanarer Einstellung zustande kommt, läßt sich schließen, daß (XIX-cis) trotz sterischer Behinderung noch nähe-

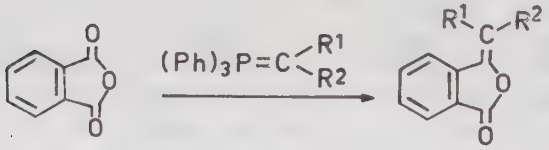
rungsweise eben angeordnet ist. Die Verdrillung bei (XIX-cis) ist weniger stark (d. h. kleiner als 30° [195]) als beim strukturverwandten cis-Stilben, das ein solches "cis-Signal" nicht besitzt [196]. Analoge Resonanzen wurden beim Bifluorenyliden [197] und Bi-(benzo-1,3-thiazin)-4,4'-yliden [198] beobachtet.
Das UV/S-Spektrum von (XIX) zeichnet sich dadurch aus, daß trotz Anwesenheit zweier Konfigurationen nur eine einzige langwellige Bande (λ_{max} = 432 nm, lgϵ = 4.46) auftritt. PPP-Rechnungen am Bismetaindolon, die für beide Isomeren die gleiche langwellige Lichtabsorption ergeben (s. Abschnitt 4.2), erklären diesen Befund.
An der bei (XIX) fehlenden Schwingungsaufspaltung der langwelligsten Lichtabsorptionsbande, die beim Bismetaindolon und allen eben angeordneten Isologen zu beobachten ist (s. Abschnitt 4.2), erkennt man den in (XIX-trans) infolge Verdrillung herrschenden Spannungszustand.

3.27 Die Umsetzungen von (X)- und (XI)-Ylid mit Thiophthalsäureanhydrid

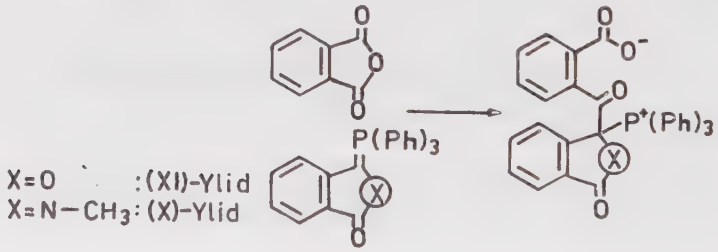
Phosphorane setzen sich normalerweise mit Phthalsäureanhydriden zu acylierten Phosphoranen um.



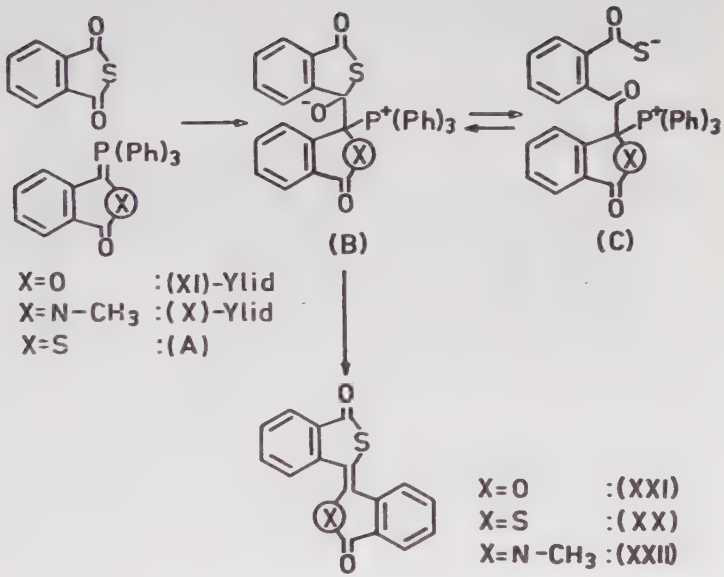
Abweichend von der umseitigen Reaktionsweise ist Phthalsäureanhydrid zu einer direkten Wittig-Reaktion befähigt [199].



Der Einsatz der (X)- und (XI)-Ylide in Reaktionen mit Phthalsäureanhydrid brachte jedoch nicht den erhofften Erfolg (s. Abschnitt 2.2). Da die Farbe der Ylide verschwand, mußte eine primäre Umsetzung stattgefunden haben; die erwartete Produktbildung zu Biphthalyl-Derivaten trat jedoch nicht ein. Vermutlich blieb die Reaktion auf der Acylierungsstufe stehen.



Ein ganz anderes Verhalten zeigte Thiophthalsäureanhydrid in seinen Umsetzungen mit (X)- und (XI)-Ylid. Die Bildung der erwarteten Wittig-Produkte bedeutet, daß das Thiophthalsäureanhydrid über den Acylierungsschritt hinaus mit Yliden Reaktionen eingehen kann.

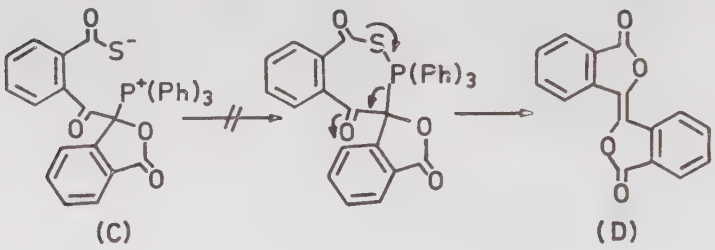


3.271 Umsetzung von (XI)-Ylid mit Thiophthalsäureanhydrid zu (XXI)

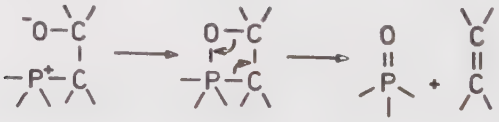
Dem obigen Reaktionsschema entsprach die Reaktion von (XI)-Ylid mit Thiophthalsäureanhydrid: neben Triphenylphosphinoxyd entstand allein (XXI)

Das augenblickliche Verschwinden des (XI)-Ylids, zunächst ohne Produktbildung, bei Zusatz von Thiophthalsäureanhydrid zur Ylidlösung zeigte, daß sich die Reaktion sehr schnell auf die Seite des ringgeöffneten Phosphobetains (C) mit X=O verlagert. Die direkte Umsetzung zwischen dem Schwefel der Thiocarboxylat-Gruppe und dem Phosphoniumrest unter Elimi-

nierung von Triphenylphosphinthion konnte ausgeschlossen werden, da das letztere Produkt nicht isoliert werden konnte und das gebildete (XXI) absolut frei von dem dann zu erwartenden Biphthalyl (D) war.



Für die Bildung des Endproduktes (XXI) ist vielmehr der erneute Ringschluß zum primären Addukt (B) notwendig. Die Reaktion (B) (XXI) verläuft dann über den für die Wittig-Reaktion typischen Vierzentrenkomplex:

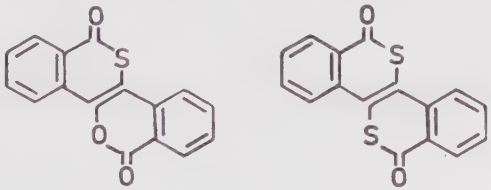


Die überaus große Umsetzungsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion zu (XXI) kann im Zusammenhang mit der Phosphobetain-Bildung (C) gedeutet werden:
Die Anhäufung von (C) führt dazu, daß die eigentliche Endproduktbildung zu einem innermolekularen Vorgang wird. Der Reaktionsweg in Richtung auf den obigen Vierzentrenkomplex wird dadurch häufiger beschritten. Der Übergangszustand selbst wird offensichtlich nur dann erreicht, wenn ein ausreichend starkes Nucleophil, wie z. B. der Schwefel in der

Thiocarboxylatgruppe in (C),vorhanden ist, das zu einer Addition an die Carbonylgruppe in (C) imstande ist. Hieraus erklären sich die unterschiedlichen Reaktionsweisen von Phthalsäureanhydrid und seinem Thioanalogen in ihren Umsetzungen mit den Yliden.

3.272 Umsetzung von (X)-Ylid mit Thiophthalsäureanhydrid zu (XX), (XXI) und (XXII)

Die Reaktion des (X)-Ylids mit Thiophthalsäureanhydrid nahm einen unerwarteten Verlauf. Neben dem normalen Wittig-Produkt (XXII) (s. Reaktionsschema in Abschnitt 3.27 mit X = NCH_3) bildete sich noch ein nicht auftrennbares Gemisch von Mono- und Dithio-biphthalyl (XX) und (XXI), die sich in der schwerlöslichen Fraktion der Reaktionsprodukte befanden. Neben diesen beiden Verbindungen konnten noch Spuren eines weiteren Produktes (E) nachgewiesen werden, das aufgrund der ν(C=O)-Frequenz von 1748/cm entweder des Gerüstisomere (E_1) oder (E_2) von (XXI) bzw. (XX) sein konnte.



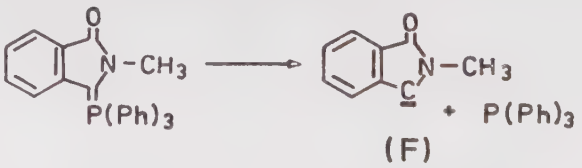
(E_1) (E_2)

Markgraf [84] fand für (E_1) (allerdings nur als Begleitsubstanz von (XX)) eine ν(C=O)-Frequenz von 1748/cm.
(XX) und (XXI) sind die Produkte einer reduktiven Dimerisierung, die sich allein von Thiophthalsäureanhydrid herleiten lassen.

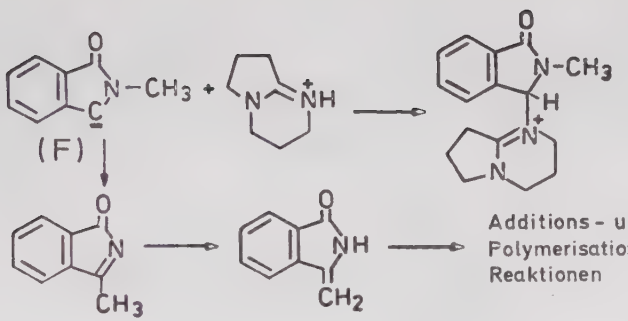
Aus dem Auftreten dieser Verbindungen ergeben sich einige mechanistische Probleme, die hier kurz dargelegt werden sollen.
Da weder das Lösungsmittel DMF noch die eingesetzten Reaktionskomponenten ((X)-Ylid und Thiophthalsäureanhydrid) Reduktionsmittel sind, mußte gefolgert werden, daß erst im Verlauf der Reaktion ein reduzierendes Agenz entsteht. Auch wenn von anderer Stelle behauptet wird [84], daß Triphenylphosphin als einziges unter einer Reihe von Phosphinderivaten nicht auf Thiophthalsäureanhydrid reduzierend wirkt, so können jedoch allein diesem Phosphin die erforderlichen Reduktionseigenschaften zugeschrieben werden.
Es waren nun zwei Fragen zu beantworten:

1. Auf welche Weise wird Triphenylphosphin freigesetzt?
2. Wie greift es in den Reduktionsprozeß ein?

Zu 1.
Der Zerfall von (X)-Ylid war der einzig vorstellbare Weg, wie sich Triphenylphosphin bilden konnte:



Über den Verbleib des dabei entstandenen Carbens (F) war folgendes zu sagen:
Die Dimerisierung von (F) war aus sterischen Gründen kein bedeutender Prozeß (s. Abschnitt 2.2); besser sollten Additions- und Umlagerungsreaktionen ablaufen.



Die große Menge an gelben, gummiartigen Produkten, die bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches anfielen, konnten im Zusammenhang mit den weiteren Reaktionen des Carbens (F) gesehen werden.

Zu 2.

Wie in 3.271 gezeigt wurde, ist Triphenylphosphinoxyd in Wittig-Reaktion mit Thiophthalsäureanhydrid das einzig isolierbare Oxydationsprodukt. Dies erklärt sich aus der für die Wittig-Reaktion notwendigen Ringschlußreaktion C ⟶ B, die allein die Thiocarboxylatgruppe eingehen kann. Wenn trotzdem, wie dies beobachtet werden konnte, Triphenylphosphinthion als Reaktionsprodukt auftritt, so konnte dieses nur aus der direkten Reaktion zwischen Thiophthalsäureanhydrid und Triphenylphosphin entstanden sein.

Die in der Literatur angeführten Mechanismen für die Reduktion von Anhydriden in der Art von Thiophthalsäureanhydrid mit Phosphinen [83,84,200,201] sehen keinen Angriff auf das mittelständige Heteroatom zwischen den beiden Acylgruppen vor. Da man eine solche Reaktion aus den genannten Gründen unbedingt annehmen mußte, war die Aufstellung eines erweiterten Reaktionsschemas für Umsetzungen zwischen Anhydriden und Phosphinen notwendig (s. Abb. 15).

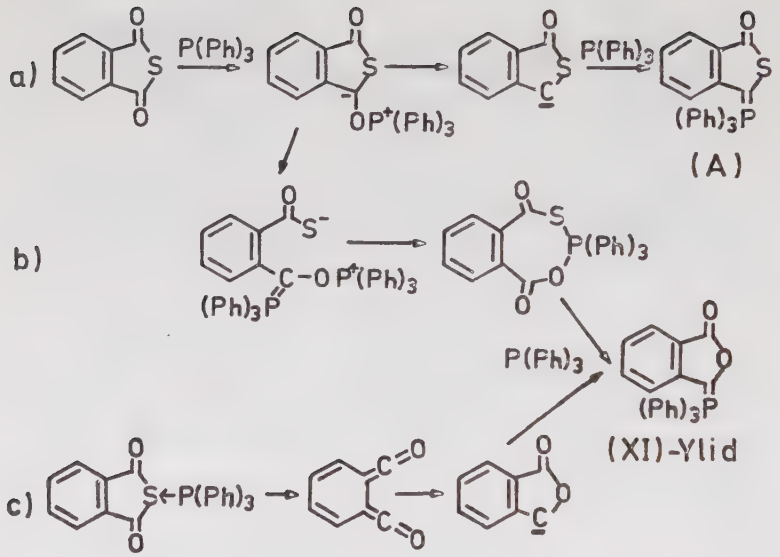


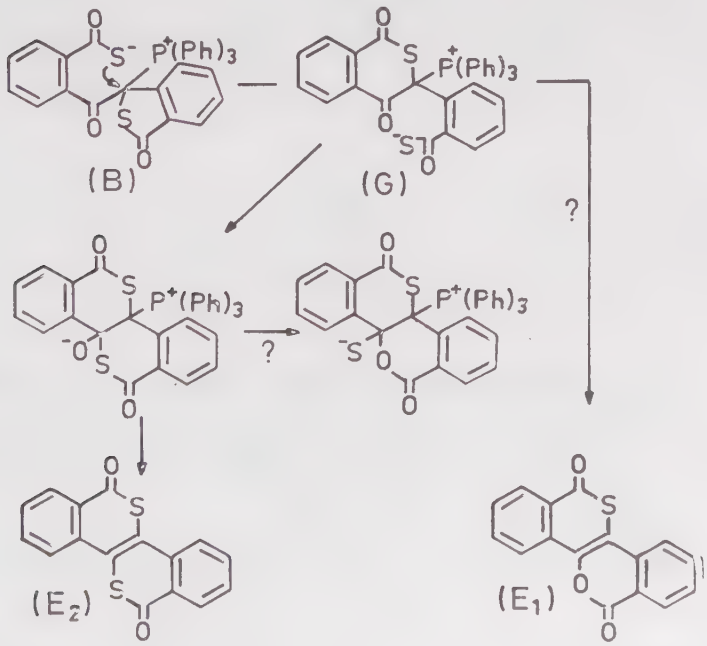
Abb. 15: Reaktionsmechanismen zur Bildung von (XI)-Ylid und Thiophthalid-Phosphoran in der Reaktion zwischen (X)-Ylid und Thiophthalsäureanhydrid

a) Reaktionsweg nach Literaturangaben, s. S. 125

b) Variante zu a), die sowohl zu (A) als auch zu (XI)-Ylid führen kann

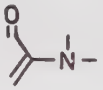
c) Direkte S-Eliminierung (z. B. im Sinne einer Sulfidkontraktion [202]), die über ein offenes Zwischenprodukt läuft, das aus der Zersetzung des Benzo-cyclobutendion-(1,2) bekannt ist [203]

Wie aus Abb. 15 hervorgeht, entstehen bei der Reduktion von Thiophthalsäureanhydrid mit Triphenylphosphin die beiden Phosphorane (A) und (XI)-Ylid; zusammen mit dem eingesetzten (X)-Ylid sind somit drei Ylide im Reaktionsgemisch anwesend. Die gefundenen Reaktionsprodukte (XX), (XXI) und (XXII) gehen gemäß des in Abschnitt 3.27 angegebenen Reaktionsschemas aus diesen Yliden hervor.
Die Bildung des Gerüstisomeren (E) leitet sich von der ringoffenen Verbindung (B) mit X = S ab:
Führt die Thiocarboxylatgruppe von (B) keine Addition an C = O, sondern eine Substitution des Ringatoms X = S aus, so entsteht Verbindung (G), die bereits den sechsgliedrigen Benzothiazyklus von (D) besitzt. Berücksichtigt man, daß der Schwefel der Thiocarboxylatgruppe in (G) noch am leichtesten den zweiten Ringschluß eingeht, so sollte sich (E_2) gegenüber (E_1) bevorzugt bilden.

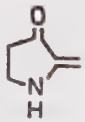


3.3 Darstellung von "Knott"-Verbindungen über die Horner-Variante der Wittig-Reaktion

Die bislang beschriebenen Synthesewege zur Darstellung von α-Ketoenaminen gehen von Verbindungen aus, die bereits das erforderliche Kohlenstoffgerüst besitzen [133,204 - 206]. Dies führt in allen bekannt gewordenen Fällen zu Verbindungen mit trans-Konformation der C=O- und C=C-Gruppen (s. Abschnitt 4.24).



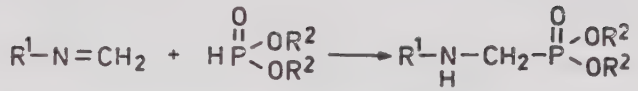
Das in 2.3 entwickelte Konzept gestattet dagegen die Darstellung von α-Ketoenaminen mit C=O-, C=C-cis-Konformation. Durch Einfügen der NH- und CO-Gruppe in einen Fünfring ergibt sich zudem die gleiche relative Anordnung der NH-, CO- und C=C-Gruppen wie bei Indigo-Verbindungen.



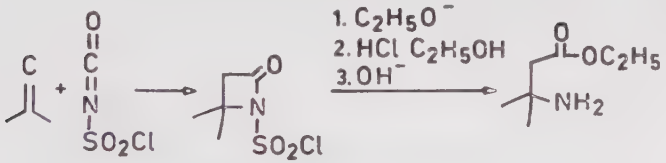
3.31 Darstellung von N-Methylen-ß,ß-dimethyl-ß-alanin-äthylester (XXIV) und N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester)-methan-phosphonsäurediäthylester (XXV)

Amino-methan-phosphonsäureäthylester in der Art von (XXV) lassen am einfachsten durch Addition von Diäthylphosphit

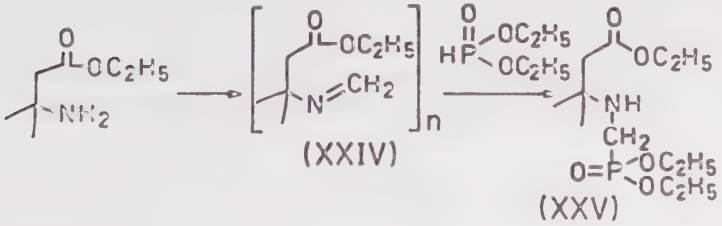
an C=N-Doppelbindungen darstellen.



Die erforderlichen Azomethine des Formaldehyds sind nur dann zu erhalten, wenn der Alkylrest R hochsubstituiert ist; andernfalls treten irreversible Polymerisationen ein [207,208]. Der umzusetzende Aminosäureester mußte deshalb in α-Stellung zur Aminogruppe eine tertiäre Alkylgruppe tragen. Ein solches Ausgangsprodukt ergab sich aus der Additionsverbindung zwischen Isobutylen und Chlorsulfonylisocyanat [209,210].



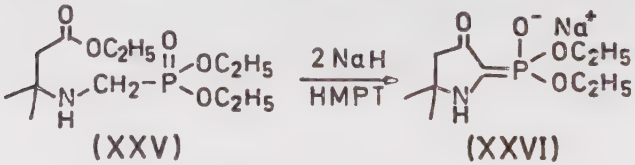
Der auf diese Weise gewonnene ß,ß-Dimethyl-ß-alaninäthylester wurde durch Hinzufügen von wäßrigem Formaldehyd und aceotrope Wasserabscheidung mit Benzol in (XXIV) überführt.



Das frisch destillierte Azomethin (XXIV) wurde sofort mit Diäthylphosphit vermischt; die sofort eintretende Additionsreaktion zu (XXV) gab sich durch eine starke Wärmetönung (bis 135°) zu erkennen. Da (XXV) mit einem Mol.-Gew. von 295 nicht mehr destillierbar war, wurde es direkt als Rohprodukt im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

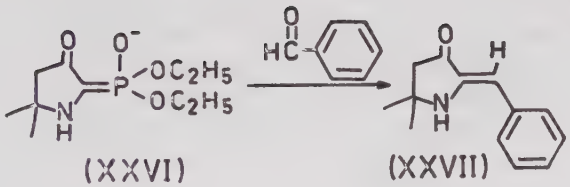
3.32 Darstellung des Ylid-Salzes von 5.5-Dimethyl-pyrrolidin-3-on-2-yl-phosphonsäureäthylester (XXVI) und dessen weitere Umsetzung mit Benzaldehyd zu 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidin-3-on (XXVII)

Die Zyklisierung von (XXV) und (XXVI) lief als innermolekulare Acylierung im Sinne einer Dieckmann-Reaktion ab.



(XXV) (XXVI)

Die einleitende Anionenbildung von (XXV) erfolgte mit Natriumhydrid in HMPT als Lösungsmittel. Zur besseren Kontrolle der bei 0° nur langsam ablaufenden Reaktion (XXV) ⟶ (XXVI) wurden zwei Äquivalente NaH eingesetzt, da an deren vollständigem Verbrauch das Ende der Zyklisierungsreaktion erkannt werden konnte. Im Reaktionsgemisch befand sich somit neben dem Ylid (XXVI) noch eine gleichgroße Menge an Natriumäthylat. Dieser Überschuß an Base störte in der weiteren Umsetzung des Ylids mit Benzaldehyd nicht. Das gebildete Wittig-Produkt (XXVII) ließ sich durch Ausfällen mit Wasser isolieren.



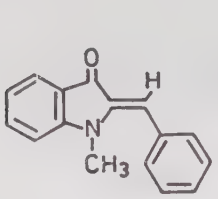
(XXVI) (XXVII)

Der analoge Einsatz von Acetaldehyd, Aceton, 3-Phenyl-propionaldehyd und Diacetyl führte nicht zu isolierbaren Produkten. Die Vermutung, daß eine zu große Wasserlöslichkeit die Abtrennung der Reaktionsprodukte verhindete, konnte für das Umsetzungsprodukt mit 3-Phenyl-propionaldehyd nicht zutreffen. Es mußte somit angenommen werden, daß durch die von Natriumäthylat herbeigeführte Enolbildung (bei Acetaldehyd und Aceton) oder Säurespaltung (bei Diacetyl) die Wittig-Reaktion unterbunden wurde.

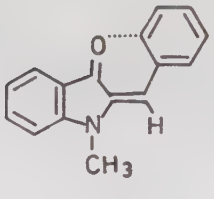
Die Struktur von (XXVII) ist durch die gefundenen spektroskopischen Daten gesichert (Fünfringketon: hohe ν (C=O)-Frequenz bei 1729/cm und infolge Coplanarität des Fünfringes äquivalente geminale CH_3-Gruppen mit τ = 8.62 ($CDCl_3$), exozyklische Doppelbindung: ν (C=C) = 1620/cm und Methin-H bei τ = 3.85 ($CDCl_3$), NH-Gruppe: ν (NH) = 3357/cm).

Die Lichtabsorption von (XXVII) (λ_{max} = 372 nm (4.13) in Äthanol) ist im Vergleich zu einfachen α-Ketoenaminen ohne Phenylgruppe am Methin-C ($\sim$300 nm) beachtlich langwellig. Dies deutet darauf hin, daß hier neben einem sicherlich kleinen konformativen Einfluß ein stärkerer Mesomerieeffekt wirksam ist. Demnach besteht weitgehende Coplanarität zwischen Pyrrolidinring und Phenylrest.

Nach den Erfahrungen an den verwandten 2-Arylmethylen-indolin-3-onen (A) [211]



A1



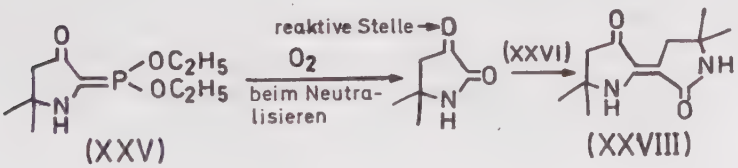
A2

ist die CO-Phenyl-cis-Konfiguration (A^2) an einem tiefliegenden Multiplett (~Dublett) bei τ = 1.80 bis 2.10 zu erkennen, das durch den Anisotropie-Einfluß der Carbonylgruppe auf den benachbarten Aromatenwasserstoff zustande kommt. Aus dem Befund, daß im NMR-Spektrum von (XXVII) keine unterhalb des Aromaten-H-Bereichs liegenden Signale zu beobachten sind, ist auf das Vorliegen der trans-Konfiguration in (XXVII) zu schließen.

3.33 Darstellung von 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII)

Beim Versuch, das Ylid (XXVI) mit N-Methylsuccinimid umzusetzen, konnte die gewünschte Produktbildung nicht beobachtet werden. Schrittweises Neutralisieren der Reaktionslösung mit verdünnter Phosphorsäure ergab in geringen Mengen die Verbindung (XXVIII), die nach Elementaranalyse und Aussagen der NMR-, IR- und UV-Spektren ein Isomeres vom Urindigo (VII) sein mußte:
Anhand des NMR-Spektrums ließen sich zwei Arten von geminalen Methylgruppen nachweisen, die sich wegen des Fehlens zusätzlicher chemischer Verschiebungen in einem planaren

Ringsystem, also wahrscheinlich einem Fünfring, befinden mußten. Die hohe ν (C=O)-Frequenz von 1737/cm bestätigt dies; die weitere ν (C=O)-Bande bei 1655/cm konnte einer Amidgruppe zugeordnet werden. Aus dem Auftreten von zwei NH-Frequenzen bei 3294 und 3165/cm mußte wegen des geforderten Stickstoffgehaltes der Schluß gezogen werden, daß in (XXVIII) zwei Aminogruppen vorhanden sind. Die relativ langwellige Lichtabsorption von (XXVIII) (λ_{max} = 371 nm) war bei der vermuteten Anwesenheit einer Amidgruppe nur mit einem π-Elektronensystem zu vereinbaren, das als "Chromophor" einen Knott-Rest besitzt (s. PPP-Daten von (6-B) und (8-B) in Abschnitt 1.2). Wegen der vier in (XXVIII) vertretenen Methylgruppen konnte das Reaktionsprodukt allein aus der Ylid-Komponente (XXVI) entstanden sein. Diese Überlegungen führten zu dem Schluß, daß (XXVIII) das Gerüst eines Indirubin-"Abbauproduktes" (8-B) besitzen muß. Die Bildung von (XXVIII) ist als Reaktion zwischen (XXVI)-Ylid und dessen Luftoxydationsprodukt zu verstehen.



Ähnliche Reaktionen sind bereits gezielt zur Darstellung von Olefinen angewandt worden [212].

4. Auswertung von Meßdaten unter besonderer Berücksichtigung der PPP-Rechenergebnisse

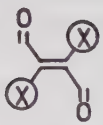
Zur Stützung der durch PPP-Rechnungen erhaltenen Aussagen über die farbgebenden Strukturen der Indigoverknüpfungsisomeren ist es erforderlich, anhand von spektroskopischen und chemischen Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen eine Überprüfung vorzunehmen.
Die Erörterungen erstrecken sich auf drei Gebiete:

1. auf (VII), das als Grundchromophor der Indigo-"Abbau"-Reihe (Indigo - Pyrrolindigo - Urindigo) und Stammverbindung der Grundchromophor-Vinylogen (s. Abschnitt 2) von Bedeutung ist
2. auf (XIX) und einige weitere Isologen mit dem Bismetaindolon-Gerüst, deren π-Elektronen-Strukturen im Zusammenhang mit ihrer Farbigkeit zu diskutieren sind
3. auf (XXVII), einer Verbindung mit der Grundchromophor-"Hälfte", deren spektroskopische Eigenschaften im Vergleich mit denen von (VII) von Interesse sind.

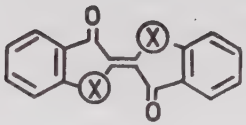
4.1 Molekulare Eigenschaften von (VII) und deren Bedeutung für das Chromophor-Problem der Indigofarbstoffe

HMO- und PPP-Rechenergebnisse [1,2,3] hatten zu der Erkenntnis geführt, daß die Gruppierung (10), bestehend aus zwei Donor- und zwei Akzeptor-Gruppen, die kreuzweise über eine zentrale Doppelbindung miteinander verbunden sind, als Grundchromophor des Indigo und seiner Ringheteroatom-Isologen

(11a, b, c ... mit X = NH, S, Se ...) anzusehen ist.

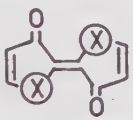


(10)

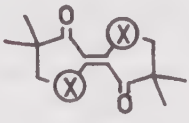


(11a,b,c...)

Das wesentlichste Ergebnis der theoretischen Überlegungen war, daß Gruppierung (10) noch eine vergleichbar langwellige Lichtabsorption wie der entsprechende Indigofarbstoff (11a bzw. b, c,) haben sollte.
Weiterhin wurde gefordert, daß andere typische Molekulareigenschaften wie C=O-Frequenzen, Solvatochromie der langwelligsten Lichtabsorptionsbande und das Verhalten gegen Säuren und Basen, Reduktions- und Oxydationsmitteln innerhalb der "Abbau"-Reihe Indigo (11a), Pyrrolindigo (12a) und Grundchromophor (10) gleichartig ausfallen sollten.



(12a,b,c...)



(13a,b,c...)

Eine erste experimentelle Bestätigung der theoretischen Überlegungen gelang mit einer Grundchromophor-Verbindung aus der Thioindigo-Reihe (X=S), dem trans-3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanyliden (13b) [5,6].
Eine weitere Überprüfung konnte nach Darstellung der entsprechenden selenisologen Verbindung, dem 3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-biselenolanyliden (13c) [113], vorgenommen werden.

Eine direkte Vergleichsmöglichkeit zum Indigo selbst ergab sich durch die Darstellung des 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII) = (13a). Zusammen mit dem von Bauer dargestellten 4,4',5,5'-Tetramethyl-pyrrolindigo [70], einem Tetramethyl-Derivat von (12a), liegt somit auch für NH als Elektronen-Donor-Gruppe eine vollständige "Abbau"-Reihe vom Indigo bis zum Grundchromophor vor, so daß sich daran die von der Theorie entwickelte und bereits in der S- und Se-Reihe überprüfte Vorstellung von der Natur des Grundchromophor-Systems der Indigofarbstoffe erneut diskutieren läßt.

Aus den Daten der Tabellen 18 und 19 ergibt sich folgendes:

1. Die Verbindung (13a) zeigt nicht nur die langwellige Lichtansorption, sondern auch die λ_{max}-Abstufung in der Reihe (11a) ⟶ (12a) ⟶ (13a), wie von der Theorie gefordert.

2. Die beobachteten ν(C=O)-Frequenzen von (11a), (12a) und (13a) lassen eine gute Korrespondenz zu den berechneten Carbonyl-Bindungsordnungen erkennen.

3. Die ν(NH)-Bande von (13a) als Festsubstanz liegt um ca. 100 cm^{-1} höher als die ν(NH)-Bande von (11a) und (12a); zudem steigt die ν(NH)-Frequenz von (13a) beim Übergang zur C_2Cl_4-Lösung nur geringfügig (um 18 cm^{-1}), die ν(NH)-Frequenz von (11a) dagegen um 137 cm^{-1} an. Ganz analog verhalten sich die ν(C=O)-Frequenzen. Die deutet darauf hin, daß die Moleküle von (11a) und (12a), aber nicht die von (13a) im Kristall durch zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die leichte Sublimierbarkeit von (13a) (ab 100° C im Hochvakuum gegenüber 220° C bei (11a) und (12a)) und dessen gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln haben die gleiche Ursache.

	Verbindung (11a)	(12a)	(13a)	
λ_{max} (nm) (lg ε) der längstwelligen Lichtabsorptions-Bande	605 (4.30) 539	529 (3.83) 483	487 (4.00) 449	in Tetrachlorätan gelöst als Dampf [213]
	521	502	463	PPP-Daten
Oszillatorstärke f	0.797	0.583	0.465	
(C=O) (cm^{-1})	1626 1643(a) 1662	1630 (b) (b)	1665 1670 (b)	fest in KBr in C_2Cl_4 gelöst als Dampf [4]
π-Bindungs-ordnung p(C=O)	0.752	0.735	0.808	PPP-Daten
(NH) (cm^{-1})	3268 3405(a) 3405	3250 (b) (b)	3377 3395 (b)	fest in KBr in C_2Cl_4 gelöst als Dampf [214]

(a) Vcn 5,5′- bzw. 6,6′-Dialkyl-indigo [215]

(b) Nicht bestimmt

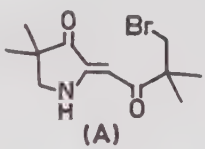
Tab. 18: Vergleich der gemessenen und nach der PPP-Methode berechneten spektroskopischen Daten von Indigo (11a), Tetramethyl-pyrrolindigo (12a) und 4,4,4′,4′-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3′-dion (13a)

	Grundzustand			1. angeregter Zustand		
	(9)	(8)	(7)	(9)	(8)	(7)
p(C=O)	0.752	0.735	0.808	0.671	0.667	0.659
p(C=C) zentral	0.683	0.692	0.668	0.477	0.497	0.437
$q(O)_{c=o}$	1.496	1.502	1.473	1.538	1.503	1.565
$q(C)_{c=o}$	0.740	0.756	0.700	0.843	0.852	0.914
q(N)	1.629	1.605	1.777	1.497	1.491	1.567

Tab. 19: Nach der PPP-Methode berechnete, charakteristische π-Bindungsordnungen p(C=O), p(C=C) und Ladungsdichten $q(O)_{c=o}$, $q(C)_{c=o}$, q(N)

4. Die Ladungsdichte am Stickstoff-Atom von (13a) ist nach den PPP-Rechnungen größer als bei den Verbindungen (11a) und (12a). Die daraus resultierende stärkere Basizität von (13a) läßt sich beobachten (s. Tab. 19). In Ameisensäure liegt (13a) am Stickstoff vollständig monoprotoniert vor (λ_{max} = 366 nm, $\lg \varepsilon$ = 4.07), in Propionsäure sind die freie und die monoprotonierte Form von (13a) nebeneinander festzustellen (λ_{max} = 460 nm, $\lg\varepsilon$ = 2.89 und 369 nm, $\lg\varepsilon$ = 3.94). Selbst in einem wäßrigen Weinsäure-Puffer vom pH = 5.4 ist nur ein verschwindender Anteil der Neutralform vorhanden (λ_{max} = 368 nm, $\lg\varepsilon$ = 4.03 und ~470 nm, $\lg\varepsilon \sim 2.3$). Die N-Protonierung ergibt

sich durch einen Vergleich der längstwelligen Lichtabsorption von (13a) in saurer Lösung mit der von Fitjer [216] dargestellten Verbindung (A), dem 4,4-Dimethyl-2-(4-brom-3,3-dimethyl-butanon-(2)-yliden-(1))-pyrrolidinon-(3),



(A)

dessen Chromophor-Gerüst sich dadurch auszeichnet, daß eine Amino-Gruppe in der Gruppierung (10) fehlt (λ_{max} = 365 nm, lg ε = 4.09 in Äthanol).

4.11 Solvatochromie von (11a), (12a) und (13a)

Die Solvatochromie von (11a), (12a) und (13a) ist eine weitere spektroskopische Eigenschaft, die sich anhand von quantenchemischen Rechengrößen diskutieren läßt. Die Zusammenhänge zwischen Theorie und Beobachtung sind in diesem Fall nicht unmittelbar zu überschauen; es ist daher erforderlich, einen kurzen Abriß der theoretischen Grundlagen und deren Anwendbarkeit auf die Solvatochromie-Erscheinungen zu geben.

Die Vorstellungen, die hier entwickelt werden sollen, stützen sich auf die HMO-Näherung, wie sie bereits von Nakajima[23] auf das Solvatochromieverhalten des Indigo angewendet wurde.

Befindet sich in der Nähe der Position μ eines π-Elektronensystems der Dipol eines Lösungsmittels, der über die Störung des Coulomb-Integrals α die π-Elektronenenergie des

Grund- und Anregungszustandes E bzw. E^* unterschiedlich beeinflußt,

$\Delta E = q_\mu \cdot \Delta\alpha_\mu$ $\quad q_\mu$ = Ladungsdichte bei μ

$\Delta E^* = q^*_\mu \cdot \Delta\alpha_\mu$

so ändert sich die Anregungsenergie um den Betrag

$$\Delta\Delta E = \Delta E^* - \Delta E = \Delta q^*_\mu \cdot \Delta\alpha_\mu$$

Eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten π-π^*-Übergangs tritt bei negativem, eine hypsochrome Verschiebung bei positivem $\Delta\Delta E$ ein.

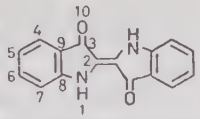
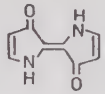
$\Delta\Delta E$ kann nur dann negativ werden, wenn die Faktoren Δq^* und $\Delta\alpha_\mu$ unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Bei gleichem Vorzeichen von Δq^* und $\Delta\alpha_\mu$ ist $\Delta\Delta E$ eine positive Größe:

Bathochromie bei	$\Delta\alpha_\mu$	$>$	0,	Δq^*_μ	$<$ 0
oder	$\Delta\alpha_\mu$	$<$	0,	Δq^*_μ	$>$ 0
Hypsochromie bei	$\Delta\alpha_\mu$	$>$	0,	Δq^*_μ	$>$ 0
oder	$\Delta\alpha_\mu$	$<$	0,	Δq^*_μ	$<$ 0

Die Solvatation ändert α_μ in der Weise, daß negative Pole ihr α_μ vergrößern, positive Pole μ aber ihr α_μ verkleinern.

$\Delta\alpha_\mu = \alpha_{\mu\ \text{vor}} - \alpha_{\mu\ \text{nach Solv.}}$ wird somit im ersten Fall negativ, im zweiten Fall positiv. Das Vorzeichen von $\Delta\alpha_\mu$ entspricht damit dem der formalen Ladung der Position μ. Aus diesem Grunde gibt das Vorzeichen der formalen Ladung unmittelbar darüber Auskunft, ob $\Delta\alpha_\mu$ positiv oder negativ wird.

Δq^* läßt sich als Ladungsdichteunterschied beim Übergang vom Grund- zum ersten angeregten Zustand z. B. aus PPP-Rechnungen ermitteln (s. Tab. 20). Somit steht das Vorzeichen sowohl von $\Delta\alpha_\mu$ als auch von Δq_μ fest; dadurch ist eine Unterteilung der Zentren μ nach ihren Beiträgen zur Rot- oder Blauverschiebung der langwelligsten Absorption möglich.

						
Position μ	formale Ladung	Δq^{*}_{μ}(PPP)	formale Ladung	Δq^{*}_{μ}(PPP)	formale Ladung	Δq^{*}_{μ}(PPP)
	Rotverschiebung					
1	0.371	-0.132	0.395	-0.114	0.223	-0.210
10	-0.496	0.042	-0.502	0.001	-0.473	0.092
4	0.046	-0.007				
2	-0.031	0.034	-0.018	0.094		
	Blauverschiebung					
2					-0.051	-0.097
3	0.260	0.103	0.244	0.096	0.300	0.214
5	-0.032	-0.043				
6	0.029	0.023				
7	-0.049	-0.045				
8	0.006	0.054	0.020	0.070		
9	-0.104	-0.027	-0.139	-0.147		

Tab. 20: PPP-Daten zur Solvatochromie von (11a), (12a) und (13a)

Man entnimmt der Tab. 20, daß an allen gleichnummerierten Zentren der drei Verbindungen (11a), (12a) und (13a), mit Ausnahme der Position $\mu = 2$, jeweils entweder positive oder negative Änderungen der Absorptionsenergie eintreten. Anlagerungen von Lösungsmittelmolekülen an die Zentren $\mu = 1$, 4 und 10 ruft positive, solche an $\mu = 3,5,6,7$ und 8 negative Solvatochromie hervor. Die relative Größe der Solvatationseffekte an den einzelnen Zentren μ entscheidet darüber, ob insgesamt eine langwellige oder eine kurzwellige Verschie-

schiebung der langwelligsten Absorption zustande kommt.

Von den beiden Faktoren Δq^* und $\Delta\alpha_\mu$ zur Berechnung von $\Delta\Delta E$ ist der erste genau bekannt, der zweite kann dem Betrage nach nur näherungsweise bestimmt werden. Zwei Kriterien zur Abschätzung von $\Delta\alpha_\mu$ lassen sich jedoch aus den folgenden Überlegungen ableiten.
Der Solvatation liegt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Substrat und Lösungsmittel zugrunde. Wegen der geringen Reichweite dieser Kräfte (Abnahme mit der sechsten Potenz des Dipolabstandes), sind starke Änderungen von $\Delta\alpha_\mu$ nur unter zwei Bedingungen zu erwarten:

1. Das Lösungsmittel muß unmittelbar an das jeweilige Zentrum μ herantreten können,
2. der Lösungsmitteldipol muß sich optimal auf das Zentrum μ ausrichten können.

Diese Bedingungen sind nur dann erfüllt, wenn

1. keine sterische Abschirmung von μ vorliegt und
2. μ über eine ausreichend hohe Ladung verfügt,

so daß die konkurrierende Braunsche Bewegung der Lösungsmittelmoleküle die Induktionswirkung der Dipole von Substrat und Lösungsmittel nicht überspielen kann.
Von den besonders leicht zugänglichen Positionen μ, die hier allein zu berücksichtigen sind,
bei (11a): μ = 1, 5, 6 und 10
bei (12a): μ = 1 und 10
bei (13a): μ = 1 und evtl. 10
zeichnen sich lediglich die Zentren μ = 1 und 10 durch eine hohe Partialladung aus. Diese sind die Hauptangriffspunkte der Solvatation, d. h. an diesen Zentren ist die Änderung von $\Delta\alpha_\mu$ besonders groß. Wegen der Zugehörigkeit dieser Positionen zur Rotverschiebungsgruppe (s. Tab. 20) sollten alle drei Verbindungen (11a), (12a) und (13a) mit zunehmender Lösungsmittelpolarität eine immer stärkere bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption zeigen.

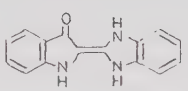
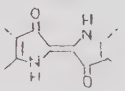
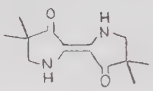
Ein hoher negativer Betrag für $\Delta\Delta E$, d. h. eine besonders langwellige Verschiebung der Lichtabsorption, wird sich immer dann ergeben, wenn neben $\Delta\alpha_\mu$ auch Δq^*_μ dem Betrage nach groß ist. Überprüft man daraufhin Tab. 20, so stellt man fest:

Bei (11a) geht die Rotverschiebung zu einem Hauptteil auf die Solvatation am Stickstoffatom ($\mu = 1$), zu einem geringeren Teil auf die am Carbonylsauerstoff zurück.

Bei (12a) findet man, daß Δq^*_1 und Δq^*_{10} gegenüber den entsprechenden Werten bei (11a) abgenommen haben. Der Bathochromiebeitrag durch Solvatation am Carbonylsauerstoff ist bei (12a) praktisch null. Man erwartet deshalb, daß das Ausmaß der Bathochromieverschiebung bei (12a) geringer als bei (11a) ist.

Im Vergleich zu (11a) wird bei (13a) die kleinere formale Ladung an den Positionen $\mu = 1$ und 10 durch die größeren Δq^*_1- und Δq^*_{10} -Werte aufgewogen. Vorausgesetzt, daß der Carbonylsauerstoff in (13a) ebenso leicht wie in (11a) durch Lösungsmitteldipole erreichbar ist, müßte man für (13a) ein ähnliches Bathochromieverhalten wie für (11a) erwarten können.

Das hier entwickelte theoretische Konzept paßt am besten auf direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen gelöstem Substrat und Lösungsmittel. Ohne Einschränkung sind diese Überlegungen auch auf "Solvatochromie-Erscheinungen durch Wasserstoffbrücken-Bildung zu übertragen (die Änderung von ist in beiden Fällen gleichartig). Der abgesteckte theoretische Rahmen läßt sich dagegen schlecht oder gar nicht auf solche zwischenmolekulare Zustände anwenden, die durch Induktions- und Dispersionskräfte zustande kommen [217]. Diese Lösungskräfte sind hauptsächlich für die bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption beim Übergang vom freien, gasförmigen zum unpolar gelösten Zustand verantwortlich ($\Delta\Delta E_{\text{gasf.}} \longrightarrow \text{unpolar}$).

Lösungsmittel	 (11a)		 (12a)		 (13a)	
	ΔE(kK)	ΔΔE(kK) Cyclo-hexan/ Dampf	ΔE(kK)	ΔΔE(kK) Cyclo-hexan/ Dampf	ΔE(kK)	ΔΔE(kK) Cyclo-hexan/ Dampf
(Dampf)	18.55		20.70		22.27	
Cyclohexan	17.18	-1.37	19.53	-1.17	21.14	-1.13
	ΔE(kK)	ΔΔE(kK) Cyclo-hexan/ Lsg.-M.	ΔE(kK)	ΔΔE(kK) Cyclo-hexan/ Lsg.-M.	ΔE(kK)	ΔΔE(kK) Cyclo-hexan/ Lsg.-M.
Benzol	16.69	0.49	19.16	0.37	20.70	0.44
Tetrachloräthan	16.53	0.65	18.90	0.63	20.53	0.61
Äthanol	16.34	0.84	18.80	0.73	20.83	0.31
DMSO	16.16	1.02	18.76	0.77	20.08	1.06

Tab. 21: Absorptionsenergien Δ E(kK) von (11a), (12a) und (13a) in Dampf und verschiedenen Lösungsmitteln; Solvatochromie-Verschiebungen Δ Δ E(kK) relativ zur Absorptionsenergie Δ E in Cyclohexan

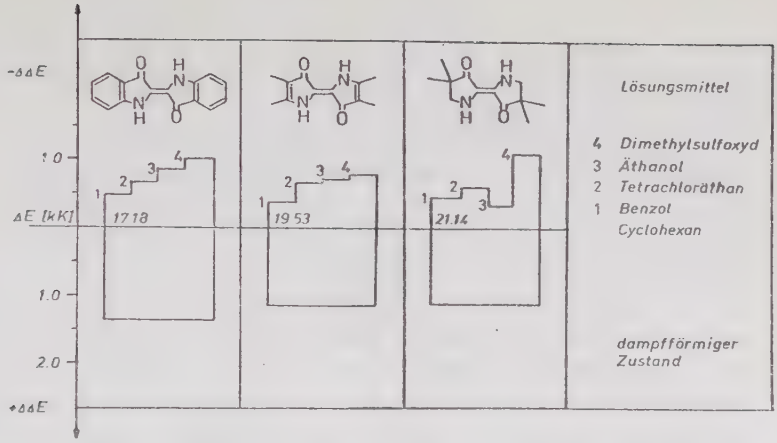


Abb. 16: Graphische Darstellung der in Tab. 21 enthaltenen Absorptionsdaten von (11a), (12a) und (13a)

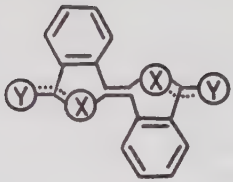
Dieser Sachverhalt wurde bei der Überprüfung der theoretischen Vorstellungen anhand der gefundenen Solvatochromie-Daten (s. Tab. 21 und die zugehörige Abb. 16) dadurch berücksichtigt, daß vom Gesamtbetrag der bathochromen Verschiebung ($\Delta\Delta E$, vom gasförmigen bis zum polar gelösten Zustand gerechnet) jener Anteil $\Delta\Delta E_{gasf.\longrightarrow unpolar}$ abgezogen wurde, der im wesentlichen durch Dispersionskräfte bewirkt wird. In Abb. 16 wurde aus demselben Grund sie Solvatochromieverschiebung von $\Delta\Delta E$ relativ zur Absorption von (11a), (12a) und (13a) in Cyclohexan dargestellt, um zumindest näherungsweise die durch Dispersionskräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachten Anteile zur Solvatochromie kenntlich zu machen.

Man ersieht aus Abb. 16, daß der Dispersionsanteil (als Fläche unter der Null-Linie dargestellt) bei (11a) am größten ist und in der Reihe (11a), (12a), (13a) ständig abnimmt. Dieser Befund steht im Einklang mit der Überlegung, daß sich die für Dispersionskräfte maßgebliche Polarisierbarkeit α

mit der Verkleinerung des π-Systems in der Reihe (11a), (12a), (13a) verringert.
Der durch Dipol-Dipol-Wirkung verursachte Anteil zur Solvatochromie (in Abb. 16 als Fläche oberhalb der Null-Linie dargestellt) zeigt die von der Theorie geforderte Charakteristik:
Beim Indigo (11a) sind in Lösungsmitteln zunehmender Polarität die bathochromen Verschiebungen der Absorption deutlich größer als beim Tetramethyl-pyrrolindigo (12a). Wie man an den $\Delta\Delta E$-Werten der DMSO-Lösungen von (11a) und (13a) erkennt, ist der Urindigo (13a) zu prinzipiell ähnlich großen Bathochromieverschiebungen wie (11a) fähig. Die Abschirmung der Carbonylgruppe von (13a) durch die benachbarten geminalen Methylgruppen, die bereits aus den IR-spektroskopischen Daten und den Löslichkeits- und Sublimationseigenschaften ersichtlich wurde (s. Abschnitt 4.1), verhindert jedoch bei Lösungsmittelmolekülen mit großer sterischer Ausfüllung (wie z. B. Tetrachloräthan) oder mit spezifischer Wasserstoffbrücken-Bildung (wie z. B. Äthanol) das nahe Herantreten der Lösungsmitteldipole an den Carbonyl-Sauerstoff. Dadurch treten bei (13a) nicht in jedem Fall jene großen Bathochromieverschiebungen auf, wie man sie bei (11a) in den selben Lösungsmitteln gefunden hat.

4.2 Zusammenhänge zwischen langwelligster Lichtabsorption und π-Elektronenzustand bei Bismetaindolon-Isologen

Das Bismetaindolon-System zeichnet sich dadurch aus, daß Substitutionen an dessen Heteroatom-Positionen X und X' starke Veränderungen in der langwelligsten Lichtabsorption hervorrufen können.

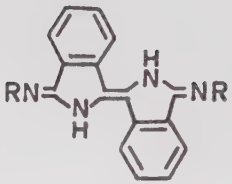


(14)

Das prägnanteste Beispiel für eine solche Lichtabsorptionsverschiebung ist bei Substitution des Amid-Sauerstoffs des Bismetaindolon (14a) (X = NH, Y = O, s. Tab. 22) durch Schwefel (X = NH, Y = S, ß-Thioisoindigo (14m), s. Tab. 22) zu beobachten. So absorbiert (14a) relativ kurzwellig bei 413 nm, das Thion-Derivat (14m) dagegen bereits bei 518 nm.

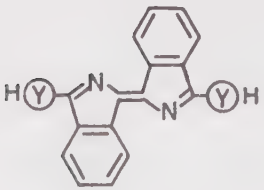
Bei Deprotonierung von (14m) verschiebt sich die Absorption weiter bis auf 573 nm.
Schrittweiser Ersatz der NH-Gruppe in (14a) durch S und O (s. (14d) und (14e) in Tab. 22) führt zu kurzwelliger Verschiebung der Absorptionsbande. Biphthalyl (14f) (X = Y = O), das Endglied dieser Reihe, absorbiert nur noch bei 362 nm.

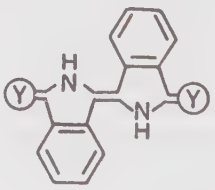
Auch in der Gruppe der Amidin-Isologen (14g) bis (14l) (s. Tab. 22), die sich allein durch verschiedene N-Substituenten unterscheiden, sind noch deutliche Lichtabsorptionsänderungen zu erkennen.
Elvidge und Golden [59] interpretieren diese Farbverschiebungen durch unterschiedliche Tautomerisierungszustände in der Amidin-Gruppierung: Im Gegensatz zum Morpholin-Derivat (14k) mit endständig fixierter Amino-Gruppe sollten die am N(Y) monosubstituierten Amidin-Derivate (speziell die Verbindungen mit Methyl-, Butyl- und Benzyl-Aminogruppe) eine exozyklische Azomethin- und eine Ring-NH-Gruppe besitzen.



mit R = Methyl
Butyl
Benzyl
nach Elvidge und Golden

Betrachtet man die Tautomerisierung im Zusammenhang mit der gefundenen starken Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Art der Reste in den Heteroatom-Positionen X und Y von (14), so erscheint die von Elvidge und Golden gegebene Erklärung sinnvoll. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Aussage wurde jedoch nicht erbracht.
Auch beim Bismetaindolon (14a) und seinem Thion-Derivat (14m) besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß diese in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen.





Y=O: 14a
Y=S: 14m

	X=X'=NH	X=X'=NCH_3	X=NCH_3 X'=S	X=X'=S	X=S X'=O	X=O X'=O
	14a	14b	14c	14d	14e	14f
λ_{max}	413 (4.47) 408 (4.54)	432 (4.48)	418 (4.42)	406 (4.47) 392 (4.46)	392 (4.44) 378 (4.46)	375 (4.38) 362 (4.46)
$\Delta\nu$	1242			880	945	957

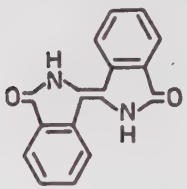
	R = NH_2	HNCH$_3$	$HNCH_2$-Ph	Morpholino	Piperidino	Pyrrolidino
	14g	14h	14i	14j	14k	14l
λ_{max}	470 (4.48) 446 (4.57)	478 (4.57) 451 (4.60)	481 (4.50) 454 (4.54)	505 (4.53) 482 (4.59)	510 (4.55) 489 (4.58)	520 (4.58) 488 (4.57)
$\Delta\nu$	1145	1252	1236	945	842	1261

	Y=S, X=NH	$Y=O^-$, X=N
	14m	14m-Dianion
λ_{max}	518 (4.68) 484 (4.58)	575 (4.57) 539 (4.51)
$\Delta\nu$	1356	1104

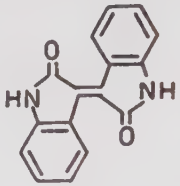
Tab. 22: Lichtabsorptionsdaten der Bismetaindolon-Isologen

Aus zwei Gründen bestand ein Interesse, hier den genauen Sachverhalt aufzuklären:

1. Die auffallenden Unterschiede in der Lichtabsorption der beiden strukturverwandten Verbindungen Bismetaindolon (14a) und Isoindigo (9)



(14a)



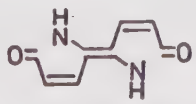
(9)

konnten nur teilweise anhand der PPP-Lichtabsorptionsdaten (s. Abschnitt 2.1) bestätigt werde: Zwar zeigte auch die Rechnung, daß (14a) kürzerwellig als (9) absorbieren sollte, das Ausmaß der experimentell beobachteten Lichtabsorptionsverschiebung wurde durch die PPP-Rechenergebnisse nicht gestützt (exp. DMSO) (14a) 413 nm, (9) 491 nm; ber. (PPP) (14a) 408 nm, (9) 426 nm).

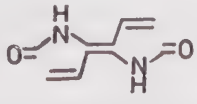
Der Verdacht, daß eventuell Tautomerie zwischen Amid- und Iminol-Form für das unterschiedliche Absorptionsverhalten von (14a) und (9) verantwortlich ist, ließ sich beim Isoindigo (9) leicht zerstreuen. Der N,N'-Dimethylisoindigo (9b) ist ebenso tief gefärbt wie (9). Zudem war im NMR-Spektrum von (9) die Anwesenheit der Carbonylgruppe indirekt dadurch nachzuweisen, daß das bei relativ niedrigem Feld auftretende Aromatenwasserstoff-Signal (d, τ = 0.90, DMSO) auf die Anisotropiewirkung der Carbonylgruppe zurückzuführen war.

Zur Struktur von (14a) ließen sich keine definitiven Aussagen machen, da dessen extreme Schwerlöslichkeit die Aufnahme eines NMR-Spektrums verhinderte. Auch ein N,N'-Derivat von (14a) existierte nicht. Die spektroskopischen Daten, die zur Lösung des Amid-Iminol-Tautomerieproblems herangezogen werden konnten, beschränkten sich auf die IR-Frequenzen der Festsubstanz. Die Deutung der bei 1692 cm^{-1} auftretenden Bande als eine Amid-I-Frequenz war ohne Bezug auf vergleichbare spektroskopische Daten zu unsicher.
Mangelnde Kenntnis der Struktur von (14a) stellte eine ernsthafte Beeinträchtigung des in Abschnitt 2.1 angestellten Vergleichs zwischen gemessenen und berechneten Lichtabsorptionsdaten dar. Es mußte daher eine Entscheidung darüber getroffen werden, ob die in (14a) gefundene Lichtabsorption von 412 nm mit der Anwesenheit des Amid-Tautomeren zu vereinbaren war.

2. Die farbtheoretischen Untersuchungen in Abschnitt 2 hatten ergeben, daß das Absorptionsverhalten des Bismetaindolon (14a) weit weniger vom Stammchromophor-Vinylogen (4-K) als vom Diamid-trien-System (4-S) repräsentiert wird.



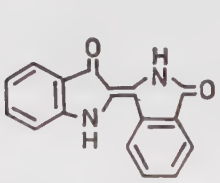
(4-K)



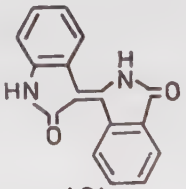
(4-S)

Nach den Aussagen des Satzes von der "Inversion der Auxochrome" geht von direkt verknüpften Donor-Akzeptor-Gruppen, die mit einem Polyengerüst verbunden sind, keine besonders farbvertiefende Wirkung aus. Weiterhin sollte z. B. der Ersatz einer Amidgruppe durch eine andere Donor-Akzeptor-Einheit oder die Vertauschung der formalen Donor-Akzeptor-Funktion infolge Tautomerisierung

nicht zu starken Veränderungen in der Lichtabsorption führen.
Würden diese Aussagen in Bezug auf (4-S) Geltung haben, so dürften Heteroatomersatz und Tautomerisierung bei den Bismetaindolon-Isologen nicht von besonders starken Farbverschiebungen begleitet sein.
Die Lichtabsorptionsdaten der Tabelle 22 lassen aber gerade ein gegenteiliges Verhalten erkennen; dies bedeutet, daß hier ein noch ungeklärtes Farbproblem vorliegt.
Es war zu fragen, inwieweit die beobachteten Farbeffekte mit dem Farbprinzip der Indigoverknüpfungsisomeren, den Grundchromophorvinylogen (s. Abschnitt 1), zu vereinbaren waren. Ferner war zu prüfen, auf welche Weise das in Abschnitt 1.5 diskutierte "Aufbauprinzip" der Indigofarbstoffe bei den beiden Isomeren (5) und (6)



(5)



(6)

mit einer Bismetaindolon-"Hälfte" farberzeugend sein kann.

Die erste Aufgabe zur Lösung der angeführten Probleme bestand in einer Konstitutionsermittlung der Bismetaindolon-Isologen (14a) bis (14m).
Um den hohen Informationsgehalt von NMR-Spektren zu nutzen, waren relativ leichtlösliche Verbindungen erforderlich.
Diese wurden in den N-Methyl-Amiden (14b) und (14c) und den Amidinen (14g) und (14h) gefunden.

Als Basis des Vergleichs zwischen Lichtabsorptions- und Strukturdaten wurde der polar (in DMSO) gelöste Zustand von von (14a) bis (14m) gewählt. Aussagen zur Struktur der Festsubstanzen, die aus den IR-Spektren erhalten wurden, dienten lediglich dazu, in allen Fällen, in denen aus Löslichkeitsgründen keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, einen gewissen Ersatz für die fehlenden Strukturinformationen im gelösten Zustand zu liefern.
Die volle Ausdeutung der Lichtabsorptionsdaten (insbesondere Extinktionen und Aufspaltungen der Banden) in Bezug auf direkte Hinweise zu Tautomerie- und Konfigurationseffekten wurde erst durch die Einbeziehung von PPP-Rechenergebnissen und die sich daran anknüpfenden theoretischen Überlegungen möglich.

4.21 NMR-Spektren der Bismetaindolon-Isologen

a) Oxo-Verbindungen (14b) und (14c) (s. Tab. 23)

Vernachlässigt man die "cis-Banden" (s. Abschnitt 3.26), so gliedert sich der Aromatenwasserstoffbereich von (14b) und (14c) in zwei Gruppen auf, die im Intensitätsverhältnis 1 : 3 stehen. Die bei niedrigem Feld auftretende erste Bandengruppe, von etwa τ = 1.90 bis 2.2, besitzt aufgrund einer erkennbaren ortho-Kopplung Dublettcharakter (s. Tab. 23). Man muß diese Signale den zur C=O-Gruppe peristständigen Aromatenwasserstoffen in 4- bzw. 4'-Position zuordnen. Eine ähnliche peri-Entschirmung der C=N-Gruppe ist von Diiminophthalimidin [218] und Arylketoniminen [219] bekannt; die C=O-Gruppe von Phtalimid zeigt jedoch diesen Effekt nicht.
Die zweite Bandengruppe läßt sich lediglich bei (14c) weiter in zwei Multipletts differenzieren; sie werden durch die $H^{5,5,7}$ und $H^{5',6',7'}$ im Thiophthalid- bzw. Phthalimidin-Teil hervorgerufen.

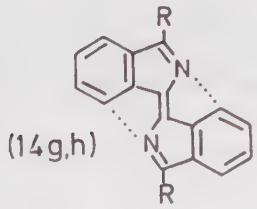
X = O	τ (DMSO)	1,7	1,92 2,00	2,07 ?	2,12 bis 2,21	2,26 bis 2,40	6,52 6,69
(14c)	Integr.	rering	1	1	3	3	rering ?
	Kopplung	$H^{7'}$ u. $H^{7'}$ cis-Verb.	H^4	$H^{4'}$	$H^{5,6,7}$	$H^{5',6',7'}$	CH_2 cis trans
X=N-CH$_3$ (14b)	τ (CDCl$_3$)	1,77 1,92 2,10 2,84		2,04 2,13 2,05 2,14		2,27 bis 2,62	6,58 6,51
	τ (DMSO)	2,1		2,1 2,12		2,2 bis 2,5	6,76 6,67
	Integr.	rering		~2		~6	rering ~6
	Kopplung	$H^{7'} = H^{7'}$		$H^{4'} = H^{4'}$		$H^{5,6,7}$ = $H^{5',6',7'}$	CH_2 cis trans

Tab. 23: Auswertung der NMR-Daten von den Oxo-Isologen (14b) und (14c)

Der Aufspaltungstyp von (14b) und (14c) im Aromatenwasserstoffbereich sollte bei allen Verbindungen auftreten, die wie (14b) und (14c) über eine polare, exozyklische Doppelbindung in der Art einer C=O-, C=N- oder C=S-Gruppe verfügen.

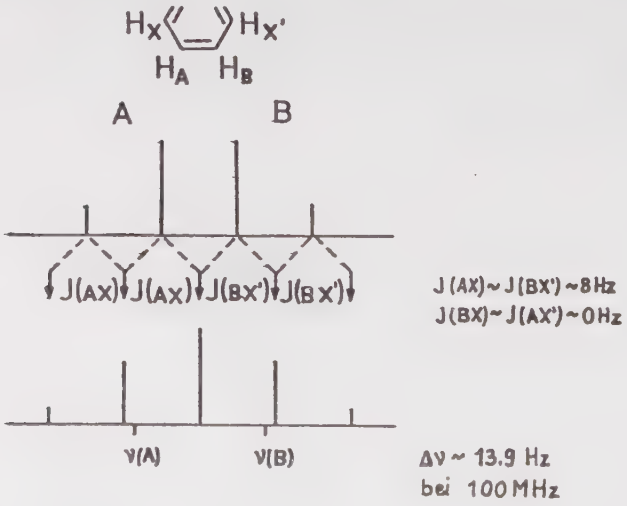
b) Die Amidine (14g) und (14h) (s. Tab. 24)

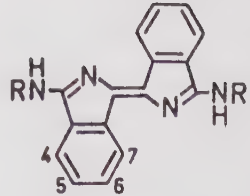
Die NMR-Spektren der Amidine (14g) und (14h) zeigen gegenüber denen von (14b) und (14c) deutliche Unterschiede.
Im Aromatenbereich sind drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2 zu beobachten, von denen die beiden ersten Dublettcharakter besitzen und deshalb den Aromatenwasserstoffen in 4- und 7-Positionen zuzuordnen sind. Während die mittleren Banden bei etwa τ = 2.1 bis 2.2 als H^4-Resonanzen zu interpretieren sind (in Analogie zu den bei (14b) und (14c) an ähnlicher Stelle auftretenden H^4-Signalen), lassen sich die bei relativ niedrigem Feld liegenden H^7-Banden (τ = 1.2) nur mit einem besonderen Anisotropieeffekt erklären. Die starke Entschirmung von H^7 kann nur noch durch eine polare Gruppe bewirkt werden, die in direktem "Kontakt" mit H^7 steht; hierfür kommen allein die C=N-Gruppen aus der jeweils benachbarten Molekülhälfte in Frage.



(14g,h)

Dies bedeutet, daß die Amidine (14g) und (14h) mit einer exozyklischen Aminogruppe vorliegen müssen.
Die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung läßt sich durch folgende Befunde stützen:
Es fällt auf, daß die den beiden restlichen Aromatenwasserstoffen zugehörenden H^5- und H^6-Signale fast symmetrisch, in erster Näherung als Quintett mit einer stärksten Bande bei $\tau = 2.6$ angeordnet sind (s. Tab. 24). Einer solchen Bandenaufteilung muß ein entsprechend symmetrischer Kopplungstyp zugrunde liegen. Unter der vereinfachten Annahme, daß der A-Teil eines AB-Spektrums allein von einem H_x, der B-Teil nur von einem $H_{x'}$ weiter aufgespalten wird, die Kopplungskonstanten J_{AB}, J_{AX} und $J_{BX'}$ etwa 8 Hz und die chemischen Verschiebungen von H_A und H_B im 100 MHz-Spektrum etwa 14 Hz betragen, läßt sich das vorgefundene Bandenbild näherungsweise aufbauen (s. folgende Zeichnung).





R = CH_3	τ (DMSO)	1.17 1.25 1.19 1.27	2.15 2.22 2.17 2.23	bei 2.19	2.45 2.5 2.60 2.66 2.[illegible] 2.47 2.5 2.62 2.68 2.75	6.[illegible] 6.82
14h	$I_{gef.}$	2	2	2	0.42 1.00 1.76 1.00 0.42	6
	Zuordnung	$\tau(H^7)$=1.22 mit $J_{7,6} \sim$ 8Hz	$\tau(H^4)$=2.19 mit $J_{4,5} \sim$ 7Hz	NH	H^6H^5-AB-Spektrum A-Teil durch H^7 aufgespalten B-Teil durch H^4 aufgespalten	$\tau(NCH_3)$=6.80 mit $J_{(NH-CH_3)} \sim$ [illegible]
	$I_{erw.}$	2	2	2	0.24 1.00 1.52 1.00 0.24 $\tau(H^6)\sim$2.5[illegible] $\tau(H^5)\sim$2.68	6
R = H	τ (DMSO)	1.23 1.29 1.24 1.27	2.11 2.17 2.15 2.19	bei 2.61	2.39 2.44 2.60 2.[illegible] 2.65 2.9[illegible] 2.4[illegible] 2.46 2.63 2.6[illegible] 2.7[illegible]	
14g	$I_{gef.}$	2	2	4	4	
	Zuordnung	$\tau(H^7)$=1.25 mit $J_{7,6} \sim$ 6Hz	$\tau(H^4)$=2.15 mit $J_{4,5} \sim$ 6Hz	NH	H^6H^5-AB-Spektrum, wie bei 14h, jedoch mit kleinerer Kopplung $J_{7,6}$ und $J_{4,5}$	
	$I_{erw.}$	2	2	4	4	

Tab. 24: Auswertung der NMR-Daten der Amidin-Isologen (14g) und (14h)

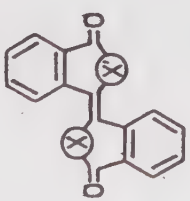
Die Zuordnung des Bandenquintetts zu H^5 und H^6 stimmt somit mit den bereits erfolgten Interpretationen überein.
Für (14h) läßt sich ein unmittelbarer Beweis dafür finden, daß hier eine exozyklische Methylamino-Gruppe vorliegt. Die Aufspaltung des NCH_3-Signals bei τ = 6.80 mit 4 Hz ist auf eine benachbarte NH-Gruppe zurückzuführen, wie ein H/D-Austauschversuch zeigte.

4.221 IR-Spektren der Festsubstanzen

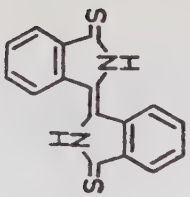
a) Bismetaindolon-Derivate (14a) bis (14e) mit Lactam-, Thiolacton- und Lacton-Gruppen (s. Tab. 25)

Der hohe gruppenspezifische Charakter der IR-Frequenzen von (14b) bis (14e) im Carbonylbreich äußert sich in der engen Beziehung zwischen Frequenzlage und Art der Verknüpfung von C=O mit dem Ringheteroatom X. Den (C=O)-Wert des γ-Lactons in (14e) von 1785/cm findet man in geringer Variation auch beim Biphthalyl (14f) mit ν(C=O) = 1783/cm wieder. Die Thiolacton-Gruppierung in (14c), (14d) und (14e) ist an einer ν(C=O)-Frequenz dicht bei 1700/cm zu erkennen. Das γ-Lactam in (14b) und (14c) hat eine Bande in der Nähe von 1690/cm ((14c) zeigt eine leichte Resonanzaufspaltung zwischen ν(C=O)-S und ν(C=O)-NCH_3).
Die gefundenen Regelmäßigkeiten können zur Entscheidung über die im festen (14a) vorliegende tautomere Form herangezogen werden. Dazu eignet sich vor allem die Amid-I-Bande des N,N'-Dimethylderivates (14b)

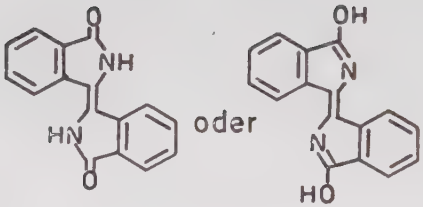
X=X' =NH 14a	14a-ND	X=X' =NCH_3 14b	X=NCH_3, X'=S 14c	X=X' =S 14d	X=S, X' =O 14e
3244 ν(NH) assoz. 1692 ν(CO) assoz.	2440 ν(ND) 1678 ν(CO)-ND	1691 ν(CO)	1717 ν(CO)-S 1678 ν(CO)-N	1698 ν(CO)-S	1785 ν(CO)-O 1697 ν(CO)-S



14m
3310 ν(NH) frei 3218 3173 } ν(NH) assoz. 3090 1488 1476 ν(C=N)-S 1468 1278 ν(CN)/δ(NH) 1264 1163 ≈ (C=S) oder 1014 151



Tab. 25: Auswertung der IR-Feststoff-Spektren der Bis-metaindolon-Isologen (14a) bis (14e) und (14m)



(14a)

Aufgrund des hohen ν(C=O)-Schwingungsanteils von Amid-I-Frequenzen [220] sollten Ligandenveränderung am N des Amids (z. B. infolge Deuterierung, Methylierung oder Beteiligung der NH-Gruppe an Wasserstoffbrückenbindungen) zu keinen großen Verschiebungen der ν(C=O)-Banden führen. Die geringe Verlagerung der 1692-Bande von (14a) bei Deuterierung nach 1678/cm steht im Einklang mit diesen Vorstellungen. Dies ist zugleich ein erster Hinweis dafür, daß (14a) als Lactam existent ist.

Aus einer Abschätzung, welche Veränderungen der Ligandenwechsel NH nach NCH_3 in der Lage der Amid-I-Bande hervorruft, lassen sich weitere Argumente zur Lösung des Tautomerieproblems von (14a) gewinnen.

Beim Übergang von (14a) zu (14b) geht die intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen NH- und C=O-Gruppen verloren ($3244\ \nu(NH)_{assoz.}$ von (14a)). Dadurch fällt die Polarisierung der C=O-Doppelbindung fort; der Hyperkonjugationseffekt der NCH_3-Gruppe führt jedoch zu einer gleichartigen Aufrichtung der C=O-Bindung. Aufgrund ähnlicher C=O-Bindungszustände von (14a)-Lactam und (14b) sollte die Amid-I-Bande beider Verbindungen an fast der gleichen Stelle auftreten. Da diese Erwartung bestätigt wird ((14a): 1692, (14b): 1691/cm), zudem sich diese Banden in ihrer breiten Kontur und ihrer hohen Intensität ähneln, muß (14a) in der Lactam-Form vorliegen.

b) Das Thionamid (14m) (s. Tab. 25)

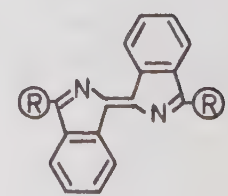
Am Fehlen einer ν(SH)-Bande, die bei ν 2500/cm zu erwarten ist, erkennt man unmittelbar die Anwesenheit der Thion-Form in (14m). Die Zuordnung der Thionamid-Frequenzen kann nach den Angaben von Hallam [221] vorgenommen werden (s. Tab. 25). (14m) reiht sich somit in die Gruppe (14a) bis (14f) ein.

c) Die Amidine (14g) bis (14l) (s. Tab. 26)

Von den Amidinen (14g) bis (14l) sind allein die ersten, und zwar (14g) bis (14i), zur Tautomerisierung befähigt. Zu einer Entscheidung darüber, welches Tautomere in diesen überwiegend vorliegt, können grundsätzlich alle IR-Frequenzen der Amid-Gruppe herangezogen werden. Mit Ausnahme der Banden im (NN)- und (C=N)-Bereich sind jedoch alle anderen Amidin-Banden wegen unübersichtlicher Kopplungsverhältnisse nicht zu verwerten. Man erkennt dies daran, daß selbst in den vollständig fixierten Midinen (14j) bis (14l) Banden auftreten, die nur schwer zuzuordnen sind; so ist die Interpretation der breiten, sehr starken Bande bei 1540/cm (s. Tab. 26) als Aromatenring-schwingung unbefriedigend, da in diesem Bereich normalerweise keine so intensiven Benzolschwingungen erscheinen. Diese Zuordnungsschwierigkeiten sich noch bei den Amidinen (14g) bis (14i) mit teilsubstituierten Aminogruppen, da für diese im selben Gebiet um 1540/cm Amidin-II-Banden (δ(NH)-Frequenzen) zu erwarten sind.
Die zuverlässigsten Informationen zur möglichen Tautomerie von (14g) bis (14i) sind aus den IR-Banden im ν(NH)-Bereich oberhalb 3100/cm zu erhalten.
(14g) zeigt zwei Banden bei 3482 und 3400/cm, die typisch für nichtassoziierte ν(NH)-Schwingungen sind. Ihre Zuordnung zur antisymmetrischen und symmetrischen NH-Streckschwingung findet man darin bestätigt, daß die relative Lage beider

R = NH$_2$ 14g	14g-NDH	NHCH$_3$ 14h	HN-CH$_2$-Ph 14i
3482 $\nu_{as}(NH_2)_{frei}$ 3400 $\nu_s(NH_2)_{frei}$	2535 } 2481 } $\nu(ND)_{frei}$	3426 $\nu(NH)_{frei}$	3404 $\nu(NH)_{frei}$
3456 $\nu(NH)_{assoz.}$	2300 $\nu(ND)_{assoz.}$	3266 $\nu(NH)_{assoz.}$	3346 $\nu(NH)_{assoz.}$
1660 $\nu_{as}(N-C=N)_{frei}$ 1625 bis 1632 $\nu_{as}(N-C=N)_{assoz.}$	1545 } [illegible] } 1569 } $\nu_{as}(D_n-N-C=N)$ mit verschied. D-Substituenten	1589 $\nu_{as}(N-C=N)_{frei}$, ω_{10} 1575 $\nu_{as}(N-C=N)_{assoz.}$	1589 $\nu_{as}(N-C=N)_{frei}$, ω_{10} 1570 $\nu_{as}(N-C=N)_{assoz.}$
1526 $\delta(NH_2)/\nu_{as}(N-C=N)$	1403 $\delta(NDH)/\nu_{as}(N-C=N)$	1518 $\delta(NH)/\nu_{as}(N-C=N)$	1555 1518 $\delta(NH)/\nu_s(N-C=N)$

Morpholino 14j	Piperidino 14k	Pyrrolidino 14l
(1598) 1578 $\nu_{as}(N-C=N)$ 1525 $\nu_{as}(N-C=N)/Ar$	(1599) 1582 $\nu_{as}(N-C=N)$ 1532 $\nu_{as}(N-C=N)/Ar.$	(1595) 1578 $\nu_{as}(N-C=N)$ 1547 $\nu_{as}(N-C=N)/Ar$



Tab. 26: Auswertung der IR-Feststoff-Spektren der Amidin-Isologen (14g) bis (14l)

Banden der von Bellamy und Williams [222] aufgestellten Beziehung

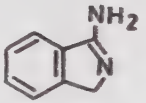
$$\nu_s = 345.5 + 0.876\ \nu_{as}$$

genügt (ν_s(ber.) = 3396 gegenüber ν_s(gef.) = 3400/cm). Die $\nu(NH)_{assoz.}$-Bande von (14g) liegt relativ tief bei 3156/cm.

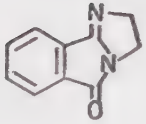
Die Anwesenheit einer exozyklischen Aminogruppe läßt sich auch an der deuterierten Probe nachweisen ((14g-ND fiel beim Verdünnen einer (14g)-Lösung in DMSO mit DCl/D_2O aus; Umkristallisation von (14g) in d-Essigsäure reichte zur Präparation von (14g-ND) nicht aus). Im ND-Bereich erkennt man zwei Banden bei 2535 und 2481/cm. Die höhere von beiden kann der ν_{as}(ND)-Frequenz einer ND_2-Gruppe zugeordnet werden. In der etwas breiten 2481-Bande vereinigen sich möglicherweise ν(ND) und ν_s(ND) der NHD- bzw. ND_2-Gruppe. Sämtliche ν(ND)-Schwingungen in der assoziierten NHD- bzw. ND_2-Gruppe befinden sich in der breiten Bande bei 2300/cm.
Die im Bereich von 1680 bis 1570/cm zu erwartenden Amidin-I-Banden sind relativ leicht zu identifizieren, da sie unschwer von den recht lagespezifischen Carbonyl- und Aromatenschwingungen zu unterscheiden sind. Die Amidin-I-Frequenzen besitzen zwar einen hohen ν(C=N)-Anteil, das Verhalten bei N-Alkyl-Substitutionen, N-Deuterierung oder beim Übergang vom festen zum gelösten Zustand ist nur mit einer ν(C-N)-Beteiligung zu erklären. Prevorsek [223,224] beschreibt diese Frequenz mit einer ν_{as}(N-C=N)-Schwingung. Insbesondere fällt auf, daß N-Substitution am Imino-NH sehr geringe, dagegen solche an der Aminogruppe des Amidins sehr starke Frequenzverschiebungen der Amidin-I-Bande hervorrufen.
Nach Moritz [225,226] sinkt diese Frequenz mit jedem hinzukommenden Aminogruppen-Substituenten um etwa 35/cm ab.
Aufgrund dieser Zusammenhänge liegt der Erwartungsbereich für die Amidin-I-Bande des monosubstituierten Amidins (14g) bei 1650/cm (~ 1580/cm der trisubstituierten Amidine (14j), (14k) und (14l) als Bezugsbasis). Man findet in der Nähe

dieses Wertes Banden bei 1660 und 1629/cm; sie sind in Übereinstimmung mit den Zuordnungen im NH-Bereich als freie und assoziierte Form der gleichen Amidin-I-Schwingung aufzufassen.

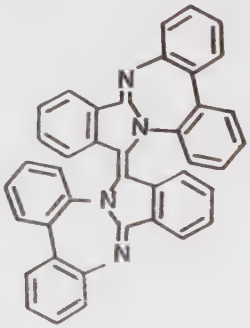
Eine ähnliche Bandenlage weist auch das feste 3-Amino-1H-isoindol auf (in CsJ: 1649/cm), das nach den Untersuchungen von Sieveking [227] ebenfalls mit einer exozyklischen Aminogruppe vorliegt.



Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß auch für (14g) in der Imino-Form eine Amidin-I-Bande bei etwa 1680/cm zu erwarten ist, die damit nur unwesentlich höher als die der Amino-Form liegt.
Zu einem solchen Ergebnis gelangt man, wenn man die (C=N)-Frequenz von einigen verwandten Substanzen mit exozyklisch fixierter Iminogruppe heranzieht.



1725 ν (C=O)
1670 ν (C=N) Lit. 228



1645 ν (C=N) Lit. 229

Die in den N,N'disubstituierten Amidinen (14h) und (14i) anwesende tautomere Form ist am besten an der Lage der ν(C=N)-Bande zu erkennen.
1-Imino-isoindolin-Derivate, in der Art der vorgenannten Beispiele, besitzen eine ν(C=N)-Frequenz, die höher als 1600/cm ist. Da (14h) und (14i) Amidin-I-Absorptionen deutlich unterhalb 1600/cm zeigen, steht fest, daß (14h) und (14i) in der Amino-Form vorliegen. Aus den $\nu(NH)_{frei}$-Frequenzen (s.Tab.26) läßt sich eine zusätzliche Absicherung für die exozyklische Aminogruppe in (14h) und (14i) nicht gewinnen, da die endozyklische ν(NH)-Frequenz im selben Bereich auftreten sollte ($\sim$ 3400/cm). Die Verschiebung der ν(NH)-Assoziat-Banden nach höheren Wellenzahlen mit zunehmender Raumerfüllung der Amino-Substituenten in der Reihe (14g, h, i) ist jedoch eher mit der Amino- als mit der Imino-Form vorstellbar.
Zusammenfassend ist somit festzuhalten, daß die Amidine (14g, h, i) sowohl in DMSO-Lösung als auch in Festsubstanzen in der Amino-Form vorliegen. Sie besitzen damit eine gleichartige Struktur wie die N,N-difixierten Amidine (14k, k, l).

4.222 IR-Spektren der in DMSO gelösten Substanzen

Zu den IR-Messungen an DMSO-Lösungen einiger ausgewählter Bismetaindolon-Derivate wurden BaF_2-Platten von 0,5 cm Dicke verwandt. Der Abstand zwischen den Platten wurde durch Eisenringe gehalten. Bei den leichter löslichen Verbindungen (14b, m, g, h, i) genügte eine Schichtdicke von 0,1 mm zur Aufnahme der IR-Spektren; bei (14a) (Löslichkeit 0,5 mg/ml) mußten 1mm starke Zwischenringe eingesetzt werden.
Der durch Eigenabsorption von BaF_2 begrenzte Meßbereich erstreckte sich bei den benutzten Platten bis nach 750/cm. Starke Absorption von DMSO zwischen 1440 bis 1400 und 1070 bis 990/cm setzte bereits bei 0,1 mm-Schichten die Durch-

lässigkeit soweit herab, daß Messungen in diesen Bereichen nicht möglich waren. Mit 1 mm-Ringen war das Meßgebiet auf Wellenzahlen oberhalb 1500/cm beschränkt. Die Anwesenheit von Wasser, die bei der überaus großen Hydrophilie von DMSO nur schwer zu vermeiden war, machte sich durch breite Banden bei 3550 bis 3400 und 1700 bis 1600/cm störend bemerkbar.

a) Die Oxo-Verbindungen (14a) und (14b) (s. Tab. 27)

Die Auflösung von 1 mg (14a) in 2 ml DMSO dauerte 1 1/2 Std. bei 180°. Unter derart extremen Bedingungen war nicht gewährleistet, daß die bei 1725/cm gefundene Bande tatsächlich zu (14a) gehörte. Es bedurfte einer Überprüfung, ob die gefundene Bande eventuell auf Phthalimid, einem Oxydationsprodukt von (14a), zurückzuführen war.
Im IR-Spektrum von Phthalimid in DMSO waren Absorptionen bei 1770 und 1726/cm im Intensitätsverhältnis 1 : 2 zu erkennen (ν_{as} und ν_s(CO-C=C-CO)). Die 1725/cm-Bande von (14a) (gef. Absorption 30%) stimmte zwar innerhalb der Ablesegenauigkeit mit der 1726/cm-Frequenz von Phthalimid überein, sie konnte jedoch nicht der letzteren Verbindung zugeordnet werden, da deren 1770/cm-Bande (bei einer erwarteten Absorption von 15%) völlig fehlte.
Die gefundene Bande bei 1725/cm mußte somit auf (14a) zurückgeführt werden. Die relativ hohe Lage dieser Frequenz war allein mit der Amid-Form von (14a) zu vereinbaren.
Am N,N'-Dimethylderivat (14b) konnte überprüft werden, inwieweit sich die beiden cis-trans-Isomeren, deren Existenz aus den NMR-Spektren bekannt war, auch in den IR-Spektren nachweisen ließen. Tatsächlich war neben der ν(C=O)-Bande bei 1690/cm noch eine weitere bei 1709/cm zu beobachten; sie konnte der cis-Form zugeschrieben werden.

R = NH_2 14g	$NHCH_3$ 14h	$HN-CH_2-Ph$ 14i
3336 $\nu_{as}(NH_2)_{teilassoz.}$ 3232 $\nu_s(NH_2)_{teilassoz.}$ 3180 $\nu(NH_2)_{assoz.}$ 1655 $\nu_{as}(N-C=N)_{teilass.}$ 1648 $\nu_{as}(N-C=N)_{assoz.}$ 1536 ω_{10} 1535 $\delta(NH_2)/\nu_{as}(N-C=N)$	3284 $\nu(NH)_{teilass.}$ 3080 $\nu(NH)_{assoz.}$ 1573 $\nu_{as}(N-C=N)_{teil-assoz.}$ 1539 ω_{10} 1529 $\delta(NH)/\nu_{as}(N-C=N)$	3263 $\nu(NH)_{teilass.}$? $\nu(NH)_{assoz.}$ 1570 1565 $_{as}(N-C=N)_{teil-assoz.}$ 1558 1537 ω_{10} 1522 $\delta(NH)/\nu_{as}(N-C=N)$
X=X'=NH 14a	X=X'=NCH_3 14b	14m
3353 ν(NH) 1725 ν(CC)-N	1690 ν(CC)-N trans 1709 ν(CC)-N cis	3256 3176 ν(NH) 3102 1433 (1440, 1432 sh) 1472 ν(C=N)-S 1463 1275 ν(CN)/δ(NH) 1263 (1252) 1167 $\sim$(C=S) - 766

Tab. 27: Auswertung der IR-Spektren der in DMSO gelösten Bismetaindolon-Isologen (14a), (14b), (14g), (14h), (14i) und (14m)

b) Das Thionamid (14m) (s. Tab. 27)

Die Frequenzverschiebungen beim Übergang von (14m)-fest zu (14m)-gelöst waren selbst für Banden, die der Thionamid-Gruppe zugeordnet werden mußten, nicht besonders stark. Eine Ausnahme machte die Bande bei 1014/cm von (14m)-fest, die bei (14m)-gelöst nicht beobachtet werden konnte. Ob das Fehlen eventuell auf zu geringe Lichtdurchlässigkeit zurückzuführen war, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. An der Anwesenheit der Thionamid-Form im gelösten (14m) konnte jedoch nicht gezweifelt werden.

c) Die Amidine (14g), (14h) und (14i) (s. Tab. 27)

Beim unsubstituierten Amino-Derivat (14g) interessierte die Frage, ob die Zuordnung der relativ hohen ν_{as}(N-C=N)-Frequenzen bei 1660 und 1629/cm zur Amino-Form zutreffend ist. Eine Überprüfung war in diesem Falle möglich, da anhand des NMR-Spektrums feststand, daß (14g), in DMSO gelöst, mit exozyklischen Aminogruppen vorliegt. Im erwarteten Gebiet (um 1650/cm) waren zwei Banden bei 1655 und 1648/cm zu beobachten. Das Erscheinen von zwei Absorptionen für den gleichen Schwingungstyp mußte (wie bereits in (14g)-fest) im Zusammenhang mit den ebenfalls in zwei Bereichen auftretenden ν(NH)-Frequenzen gesehen werden. Die niedrigste von insgesamt drei ν(NH)-Banden zeigte mit 3180/cm noch eine ähnliche Lage wie die entsprechende von (14g)-fest (3156/cm); sie ist einer NH-Assoziat-Form zuzuordnen. Die beiden höheren ν(NH)-Frequenzen bei 3336 und 3282/cm sind jedoch im Vergleich zu denen im festen Zustand (3482 und 3400/cm) deutlich nach kürzeren Wellenzahlen verschoben. Die Interpretation als ν_{as}- und ν_{s}(NH)-Schwingungen findet anhand der Formel von Bellamy und Williams (s. Abschnitt 4.221 c) nur eine mäßig gute Bestätigung (Soll: 3268, gegenüber gef. 3282/cm).

Für "freie" ν(NH)-Schwingungen ist ihre relativ niedrige Lage nicht mehr annehmbar. Hilfreich zur Interpretation dieser Befunde ist die folgende Vorstellung

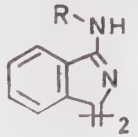
Wegen der gehinderten Rotation um die formale CN-Einfachbindung bei Amidinen, die aus den NMR-Untersuchungen an einigen Benzamidinen bekannt ist [230], sind zwei ungleiche N-Substituenten R^1 und R^2 möglich; der erste (R^1) ist auf die peri-Position des benachbarten Benzolringes gerichtet, der zweite (R^2) weist in den freien Raum.

Eine besonders starke Wasserstoffbrückenbindung wird nur der "freie" Substituent R^2 = H eingehen können. Ein periständiger Wasserstoff R^1 = H wird nur in dem Maße zu einer solchen Bindungsbeteiligung befähigt sein, je mehr dieser Wasserstoff im zeitlichen Mittel aus der Molekülebene des Benzolringes herausgedreht ist.

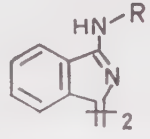
In der starren Fixierung von (14g) im Festzustand ist H^1 weitgehend abgeschirmt und verhält sich deshalb fast wie ein unassoziierter Wasserstoff; die ν(NH)-Frequenz liegt deshalb entsprechend hoch. In Lösungsmitteln, die Solvat-Substrat-Wasserstoffbrücken eingehen können, ist damit zu rechnen, daß die größere Drehbarkeit der NH_2-Gruppe un die zahlreichen Angriffsmöglichkeiten des Lösungsmittels zu schwachen Assoziaten mit H^1 führt; die ν(NH)-Frequenz findet man deshalb im mittleren Absorptionsgebiet um 3300/cm.

Bei den Amidinen (14h) und (14i) resultieren aus zwei ungleichen N-Substituenten eine syn- und eine anti-Konformation.

R = Methyl
Benzyl



syn-



anti-Konformation

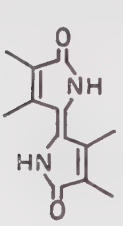
Das NMR-Spektrum von (14h) (s. Abschnitt 4.21 b) zeigte allein eine einzige Verbindung an (wahrscheinlich ein im NMR-Zeitmaß rasches Gleichgewicht beider Konformationen). Im IR-Spektrum von (14h)-gelöst läßt die Bande bei 3284/cm auf die syn-Konformation schließen; in der wenig intensiven Bande bei 3080/cm gibt sich jedoch auch ein geringer Anteil der anti-Konformation zu erkennen. Da das Benzylamino-Derivat (14i)-gelöst neben der Bande bei 3263/cm keine weitere ν(NH)-Absorption besitzt, muß angenommen werden, daß (14i)-gelöst überwiegend als syn-Verbindung vorliegt.
Diese Interpretation deckt sich mit der Vorstellung, daß in der anti-Konformation die sterische Hinderung größerer N-Substituenten durch die peri-Position zu einer Verschiebung des Konformationsgleichgewichtes in Richtung auf die syn-Form führt. Die ν_{as}(N-C=N)-Schwingung von (14h) und (14i) findet man unterhalb 1600/cm. In den IR-Spektren der Festsubstanzen bedurfte die Zuordnung dieser niedrig liegenden Frequenz zur Amino-Form noch der Diskussion; für die in DMSO gelösten (14h) und (14i) ist eine solche Interpretation unbedingt erforderlich, da (14i) nach den Aussagen des NMR-Spektrums mit exozyklischen Amino-Gruppen existent ist. Die zahlreichen Aufspaltungen der ν(N-C=N)-Schwingung bei (14i), die sowohl bei der festen, als auch bei der gelösten Substanz zu beobachten sind, können auf verschiedene konformative Einstellungen der Benzylgruppe zurückgeführt werden.

Die Auswertung der IR-Spektren bringt somit die Gewißheit, daß die drei Amidine (14g), (14h) und (14i) in DMSO-Lösung einheitlich die Amino-Form bevorzugen.

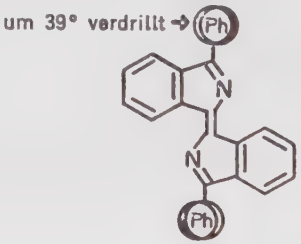
4.23 UV/S-Spektren der in DMSO gelösten Bismetaindolon-Isologen (s. Tab. 22)

In der Mehrzahl der Fälle tritt die langwelligste Lichtabsorption der Bismetaindolon-Isologen als Doppelbande auf. Die gefundenen Aufspaltungen $\Delta\nu$ (s. Tab. 22) sind selbst im engeren Bereich relativ gleichartiger Verbindungen nur zum Teil vergleichbar groß:
So beträgt $\Delta\nu$ bei den Oxo-Verbindungen (14d), (14e) und (14f) etwa 900/cm, bei (14a) jedoch ~1200/cm; die Aufspaltung fehlt vollkommen bei (14b) und (14c), die eine Ring-N-Methylgruppe besitzen. Bei den Amidinen (14g), (14h), (14i) und (14l) liegt sie bei etwa 1200/cm; deutlich verminderte Aufspaltungen zeigen jedoch die Amidine (14j) und (14k) mit ~900/cm. Beim Thion-Derivat (14m) ist $\Delta\nu$ am größten (etwa 1350/cm), bei seinem Dianion findet man nur noch eine Aufspaltung von ~1100/cm.
Die Annahme, daß eine cis-trans-Isomerie die allgemeine Ursache für das Auftreten zweier Absorptionsmaxima ist, kann nicht zutreffen.
Gerade bei den als cis-trans-Isomerengemisch vorliegenden (14b) und (14c) (s. Abschnitt 3.26) tritt nur eine einzige Absorptionsbande auf. PPP-Rechnungen am Beispiel von (14a) (s. Abschnitt 1.2, Verb. (4)) erklären diesen Befund, da beide Isomeren von (14a) gleich langwellig (bei 408 nm) absorbieren sollten. Bei allen, mit Doppelbande auftretenden Bismetaindolon-Isologen ((14a), (14d bis m) können die beiden Molekülhälften in der cis-Konfiguration keine coplanare Anordnung annehmen (s. Abschnitt 3.26). Die besondere Resonanzstabilisierung der ebenen trans-Form bedingt deren Bevorzugung. Die Röntgenstrukturanalyse an (14d) bestätigt diese Aussage [84].
Höhere Singulettübergänge können ebenfalls nicht die Ursache für das Auftreten der Doppelbanden sein, da nach PPP-Rech-

nungen an (14a) in der Nachbarschaft der langwelligsten Absorption keine weiteren Banden liegen.
Die Interpretation der gefundenen Aufspaltung $\Delta\nu$ als Schwingungsstruktur der S_o-S_1-Absorption verbleibt somit als einzige Möglichkeit, die Befunde zu erklären.
An der fehlenden Aufspaltung bei (14b) und (14c), bei einem Pyrrol-Derivat (A)[36] und einer Verbindung (B) [231 - 233], die den unsubstituierten Grundkörper der Bismetaindolon-Isologen enthält, ist abzulesen, daß sich die zentrale und die beiden exozyklischen Doppelbindungen, sowie die beiden Benzolringe an der Aufspaltungsfrequenz beteiligen.

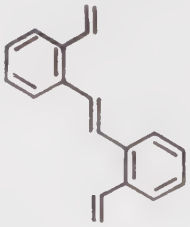


(A)



(B)

Wegen der großen ebenen Ausdehnung des für die Schwingungsstruktur verantwortlichen Molekülverbandes, der sich aus den genannten Teilstrukturen zusammensetzen läßt,



können allein Streckschwingungen maßgeblich an der Aufspaltung beteiligt sein. Eine Abschätzung von $\Delta\nu_{erw.}$ aus ν(C=C), ω (Ar) und ν (N-C=N) ergibt einen Wert oberhalb 1500/cm. Da $\Delta\nu_{gef.}$ stets kleiner ist, müssen andere Prozesse zur Verminderung von $\Delta\nu$ beitragen.
In sterisch gespannten Molekülen können Torsionsschwingungen, die durch die begleitenden Streckschwingungen stets stark angeregt sind, zu einem solchen Schwund an $\Delta\nu$ führen, indem diese durch zusätzliche Aufspaltung die typische Bandenaufteilung verändern, eventuell bis zu deren vollkommenen Glättung.
Die fehlende Aufspaltung in (14b) und (14c) ist Ausdruck der sterischen Spannung infolge Torsion um die zentrale Doppelbindung. Auch bei den beiden Amidinen (14j) und (14k) mit Piperidino- bzw. Morpholino-Rest ist das verminderte $\Delta\nu$ auf geringe, durch periständige Behinderung bedingte Verdrillung um die exozyklische C-N-Bindung zurückzuführen.
Die Stereochemie der Bismetaindolon-Isologen übt somit Einfluß auf die Bandenform des langwelligsten Übergangs aus. Das Auftreten von Doppelbanden ist als Zeichen für Coplanarität des π -Systems zu bewerten. Verminderung oder Fehlen dieser Aufspaltung können auf Verdrillungen in den Bismetaindolon-Verbindungen beruhen.

4.24 Aussagen der Theorie zum Farbproblem der Bismetaindolon-Isologen

In den Abschnitten 1.3 bis 1.5 wurden Ladungsumordnungsmuster zur Erkennung von farbgebenden Unterstrukturen benutzt. Die in diesen Mustern verwandten Größen $\Delta\overset{*}{q}(S_o \longrightarrow S_1)$ haben eine unmittelbare Bedeutung als Parameter, die das dynamische Verhalten eines π-Elektronensystems unter dem Einfluß kleiner, induktiver Störungen wiedergeben. Die grundlegende Beziehung

zwischen Δq^* und der Änderung der Lichtabsorptionsenergie $\delta\Delta E$ läßt sich aus einer Störungsrechnung erster Ordnung auf der Grundlage der HMO-Theorie ableiten:

$$\delta\Delta E_\pi = \Delta q^*_\rho \cdot \delta\alpha_\rho \qquad \rho = \text{gestörte } \pi\text{-Elektronen-position}$$

Das Coulombintegral $\alpha(X)$ für ein Heteroatom (X) ist ein empirisch festzulegender Wert, der auf ein nicht näher bestimmtes $\alpha(C)$ bezogen wird:

$$\alpha(X) = \alpha(C) + h(X) \cdot \beta$$

Die Coulombintegraländerung $\delta\alpha\ (X^1 \longrightarrow X^2)$ beim Ersatz von X^1 durch X^2 ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\alpha(X^2) = \alpha(X^1) + \delta\alpha\ (X^1 \longrightarrow X^2)$$

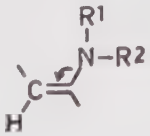
Einsetzen für $\alpha(X^2)$ und $\alpha(X^1)$ ergibt:

$$\delta\alpha(X^1 \longrightarrow X^2) = (h(X^2) - h(X^1)) \cdot \beta$$

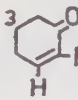
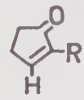
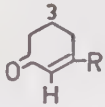
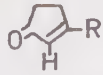
Der Proportionalitätsfaktor h(X) ist um so größer, je geringer die π-Elektronen-Donator-Fähigkeit von X ist. Austausch eines schlechten Donors (X^1) gegen einen besseren (X^2) führt deshalb (mit dem negativen Resonanzintegral β) zu einem positiven $\delta\alpha(X^1 \longrightarrow X^2)$. Umgekehrtes gilt, wenn X^1 ein besserer Donor als X^2 ist. Die Auswirkung auf $\delta\Delta E$ läßt sich am besten anhand des folgenden Schemas erkennen:

	Austausch Y^1 gegen X^2		$\Delta q^*_\rho < 0$	$\Delta q^*_\rho > 0$
	⇩		⇩	⇩
Y^1 elektronenreicher Donor als X^2	$\delta\alpha_\rho > 0$	⟹	$\delta\Delta E < 0$	$\delta\Delta E > 0$
Y^1 elektronenärmer Donor als X^2	$\delta\alpha_\rho < 0$	⟹	$\delta\Delta E > 0$	$\delta\Delta E < 0$

Die Größe von h(X) hängt von der Art der Bindung ab, in der sich das Heteroatom X befindet (z. B. für N: N-C=, N=C, N^+=C). Bezogen auf einen beliebigen Bindungszustand ist jedoch h(O) stets größer als h(N) (s. den Parametersatz in Heilbronner - Bock, HMO-Modell [37]).
Eine solch allgemeine Beziehung läßt sich für S nicht angeben, da dessen π-Elektronenverfügbarkeit nicht nur eine Funktion von der Anzahl der bei S formal versammelten π-Elektronen ist, sondern auch von der Art der benachbarten Bindungen und von der sterischen Beanspruchung des relativ großen Schwefelatoms bestimmt ist [234 -237].
Im allgemeinen gilt jedoch h(S) ~ h(N).
Alkylsubstitution von Aminogruppen führt aufgrund eines Hyperkonjugationseffektes zu einer Erhöhung der Donorfähigkeit (h(-NH) > h(-N-Alk.). Bei zweifach substituierten Aminogruppen sind die eventuell aus Ringgrößeneinflüssen resultierenden Unterschiede in der effektiven Delokalisierbarkeit der freien Elektronen von N aus Zusammenhängen zwischen der chemischen Verschiebung von NMR-Signalen und der π-Elektronendichte zu entnehmen: Die Abschirmung am Wasserstoff des terminalen C einer Enaminogruppierung wird um so größer sein, je stärker die Aminogruppe befähigt ist, π-Elektronen in das π-System zu entsenden.



Die in Tabelle 28 zusammengestellten Daten der Vinylamine (15) und (16), der α-Keto- und ß-Keto-Enamine (17) und (18) bzw. (19) und (20) mit den Aminogruppen Morpholin (a), Piperidin (b), Dimethylamin (c) und Pyrrolidin (d) zeigen einen solchen Abschirmeffekt. Die in allen Fällen erkennbare Zunahme

		R = Morpholino a	Piperidino b	Dimethylamino c	Pyrrolidino d
15 Lit.133	τ ($CDCl_3$) λ_{max} [nm] (lg ε) IR: ν(C=C) [cm^{-1}]	5.43	5.47	5.54	5.73
16 Lit.133	τ ($CDCl_3$) λ_{max} IR: ν(C=C)	5.63	5.75	5.84	6.00
 17	τ($CDCl_3$) λ_{max}(Äthanol) IR: ν(C=C) ν(C=C)		3-Phenyl-Derivat Lit. 204 4.02 298(3.41) 1665(KBr) 1600		3-Methyl-Derivat Lit. 133 4.28 314(3.48) 1700 1610
 18	τ λ_{max}(Äthanol) IR: ν(C=C) ν(C=C)	Lit. 205 3.58($CDCl_3$) 285(4.30) 1690(KBr) 1613	Lit. 206 4.09(CCl_4) 288(3.55) 1710(Film) 1610		Lit. 133 4.45(CCl_4) 316(3.53) 1680(Film) 1600
 19 Lit.133	τ ($CDCl_3$) λ_{max}(Tsg.-Mittel?) IR: ν(C=O) ν(C=C) G* [kcal/Mol]	4.76		3.3-Dimethyl-Derivat 4.86 305(4.41) 13.5	4.94 302(4.54) 1595 1546
 20 Lit.133	τ ($CDCl_3$) λ_{max}(Tsg.-Mittel?) IR: ν(C=C) ν(C=C) G*	4.95 281(4.70) 1650 1550		5.08 278(4.12) 1635 1575 15.9	5.13 279(4.40) 1646 1643

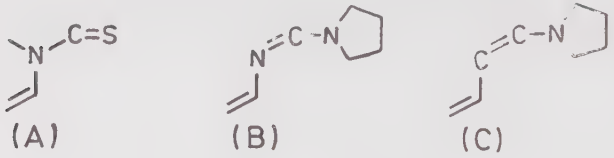
Tab. 28: Charakteristische spektroskopische Daten von Vinylaminen (15), (16), α-Keto-enaminen (17), (18) und ß-Keto-enaminen (19), (20)

der τ-Werte in der Reihenfolge (a), (b), (c), (d) muß im Zusammenhang mit einer entsprechend verstärkten π-Elektronenverschiebung in Richtung auf das endständige Vinyl-C stehen. Die Donorfähigkeit der disubstituierten Aminogruppen steigt somit in der Reihe (a), (b), (c), (d) an.
Demnach besteht die folgende Größenrelation zwischen den einzelnen h-Parametern:

$$h(O) > h(\text{ N-H}) > h(\text{ N-Alk.}) > h(\text{-N-(Alk.)}_2)$$
$$\Downarrow\Downarrow$$
$$h(a) > h(b) > h(c) > h(d)$$

Durch Heteroatomvariation an den Stellen (X) und (Y) läßt sich überprüfen, inwieweit die PPP-Rechnungen korrekte Aussagen über die π-Elektronenstruktur im Grund- und ersten Anregungszustand machen. Als Bezugssystem kann (14a) mit X=NH und Y=O benutzt werden, dessen $\Delta q^*(S_o \longrightarrow S_1)$-Werte aus den Ladungsumordnungsmustern bereits bekannt sind (s. Abschn. 1.6): An beiden Positionen X und Y ist $\Delta q^* < 0$; es gilt somit das stark umrandete Feld im Schema auf Seite 174. $\delta\Delta E < 0$ bedeutet bathochrome, $\delta\Delta E > 0$ hypsochrome Verschiebung bei Heteroatomersatz $X^1 \longrightarrow X^2$ (bzw. $Y^1 \longrightarrow Y^2$).
In der Reihe der Oxo-Verbindungen (s. Tab. 22, (14a bis f)) wird allein die Ringposition X geändert. In Bezug auf (14a) mit NH erhöht sich bei (14b) durch die N-Methylsubstitution die π-Elektronendichte an der X-Position, sie verringert sich durch den Austausch NH gegen O beim Übergang von (14a) nach (14f).
Die theoretisch erwartete Auswirkung auf die Lichtabsorptionsänderung - $\delta\Delta E > 0$ im ersten Fall und $\delta\Delta E < 0$ im zweiten Fall - entspricht der tatsächlich beobachteten Lichtabsorptionsverschiebung bei der Überführung von (14a) in (14b) bzw. (14f). Mit der Annahme, das S in den Bismetaindolon-Isologen (14c), (14d) und (14e) ein etwas schlechterer Donor als NH ist, lassen sich die Absorptionsdaten dieser Verbindungen in Übereinstimmung mit der Theorie interpretieren.

Bei den Amidinen (14g) bis (14l) treten allein Veränderungen an der exozyklischen Heteroatom-Position Y auf. Die beobachtete Farbvertiefung in der Reihe (14g) bis (14l) stimmt in vollem Ausmaß mit der bei Verstärkung der Donorfähigkeit von Y zu erwartenden Abnahme von $\delta\Delta E$ überein.
Das Thion-Derivat (14m) absorbiert vergleichsweise langwellig wie das Amidin (14l). Die Thionamid-Gruppierung muß somit eine ähnliche Funktion wie eine Pyrrolidin-Amidin-Untereinheit haben. Zwar sind Elektronenspektren von Thionamiden schon eingehend untersucht worden [238 - 242], es fehlt jedoch eine vergleichende Zuordnung der Absorptionseigenschaften von Thionamiden zu denen von ähnlichen π-Systemen.
Aus der Verbindungsreihe, die man zur Erörterung einer solchen Fragestellung heranziehen könnte,



(A) (B) (C)

existieren bereits ein N-Vinyl-Thionamid (A) [243] und verschiedene Dienamine (C) [244]; ob ein einfaches N-Vinyl-Amidin (B) bereits dargestellt wurde, ist ungewiß. Wegen der fehlenden Vergleichsmöglichkeiten muß die getroffene Feststellung zum Absorptionsverhalten von Thionamiden zunächst ohne weitere Prüfung akzeptiert werden.
Eine starke Zunahme der Donoreigenschaften an den Positionen $\varphi(X)$ und $\varphi(Y)$ ist durch eine Deprotonierung im Heteroatombezirk der Bismetaindolon-Isologen zu erzielen. Den hiermit verbundenen Bathochromieeffekt zeigt, wie von der Theorie gefordert, das Dianion vom Thion (14m) (s. Tab. 22).

Das Absorptionsverhalten aller hier untersuchten Bismetaindolon-Isologen genügt in vollem Ausmaß den theoretischen Erwartungen. Es kann hier die bereits in Abschnitt 1.4 getroffene Festellung (am Beispiel des Pyrrolbismetaindolons (4-A)) bekräftigt werden, daß der Heteroatombereich insgesamt als π-Elektronendonator wirkt.
Eine solche Gleichartigkeit der beiden Heteroatompositionen X und Y läßt keine starke Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Tautomerisierungszustand erwarten. Die Unterscheidung von zwei Tautomeren aufgrund eines unterschiedlichen λ_{max}, wie von Elvidge und Golden für verschiedene Amidine angenommen (s. Abschnitt 4.2), ist daher mit den entwickelten theoretischen Vorstellungen nicht zu vereinbaren. Tatsächlich erbrachte die Auswertung der spektroskopischen Daten in Abschnitt 4.21 bis 4.23 die Gewißheit, daß alle Amidine einheitlich in der exozyklischen Aminoform vorliegen.

4.25 Zur Deutung der Farbeigenschaften von Bismetaindolon-Isologen

Die direkte Verknpfung von Donor- und Akzeptor-Gruppen sollte nach dem Auxochromie-Inversionsprinzip [26] stets von einer relativ kurzwelligen Absorption begleitet sein. In der Reihe der Bismetaindolon-Isologen führt aber gerade der Austausch von NH und CO durch andere Heteroatome X und Y mit insgesamt größerer π-Elektronenfähigkeit zu verhältnismäßig starken Verschiebungen des $S_0 \longrightarrow S_1$-Übergangs nach längeren Wellenlängen (s. Abschnitt 4.24). Dieser Befund fand in den theoretischen Untersuchungen zu den Farbeigenschaften der Indigo-Verknüpfungsisomeren keine Beachtung, da hierbei allein Verbindungen mit NH- und CO-Gruppen berücksichtigt wurden (s. Abschnitt 1). Es stellte sich die Frage, ob das farbgebende Strukturprinzip, das einheitlich für alle sechs Verknüpfungsisomeren (4) bis (9) gefunden wurde, auch für die Heteroatom-

Isologen des Bismetaindolon Geltung hat.
Die in Abschnitt 1.3 aufgestellten Merkmale des indigoiden Absorptionstyps -

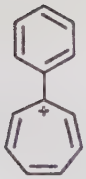
a) langwellige Lichtabsorption bei relativ kleinem π-Elektronensystem

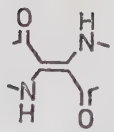
b) "gekreuzte" Ladungsumordnung beim $S_0 \longrightarrow S_1$-Übergang -

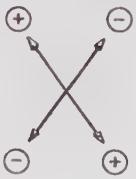
beziehen sich speziell auf NH-CO-Verbindungen. Um auf die Bismetaindolon-Isologen anwendbar zu sein, bedurften diese Kriterien einer leichten Modifizierung:

a) Eine besonders langwellige Lichtabsorption bei relativ kleinem π-Elektronensystem ist trotz aller strukturellen Voraussetzungen nur dann zu erwarten, wenn in dem π-System wirksame Donatoren vorhanden sind. Diese Schlußfolgerung ist aus der zunehmend bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorption in der Reihe der Indigo-Ringheteroatom-Isologen Oxindigo, Thionindigo und Indigo zu ziehen.

b) In dem über eine zentrale Doppelbindung gekreuzten π-Elektronensystem sind zwei, nach ihrem Verhalten im Absorptionsvorgang unterschiedliche π-Elektronenfelder zu beobachten, die sich im zentralen Bereich überschneiden: Im ersten Gebiet tritt eine Erhöhung, im zweiten eine Verminderung der Ladungsdichte ein. Im Unterschied zu anderen charge-transfer-Typen z. B. (A), läuft die Ladungstrennung jedoch nicht in einer einzigen, sondern in zwei Hauptrichtungen ab.







Ladungstrennung
$S_0 \rightarrow S_1$

Phenyltropyliumkation

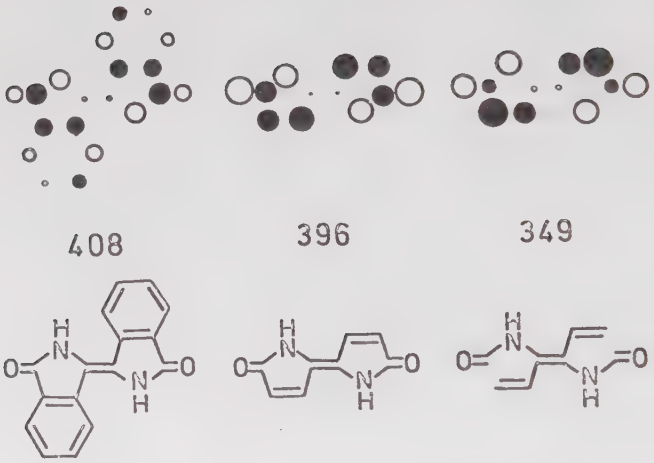
(A)

Indigo-
Grundchromophor

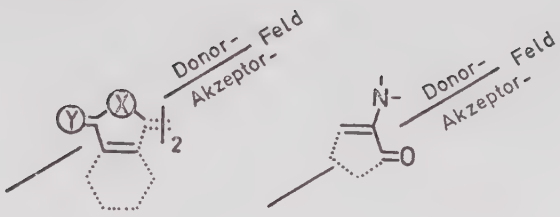
7 - B

Überprüft man die Ladungsumordnungsmuster von Bismetaindolon (14a) (=(4) in Abschnitt 1), seinem formalen Abbauprodukt (4-A) und dem Diamid-trien-System (4-S) darauf hin, ob die Kriterien a) und b) (s. Seite 180) erfüllt sind, so stellt man folgendes fest (s. Schema S. 182):

In allen drei Verbindungen ist ein wohlausgebildetes Akzeptorfeld vorhanden, das bei (14a), (4-A) und (4-S) an entsprechend gleicher Stelle auftritt ((14a): Benzolanellierungspositionen, (4-A): periphere Doppelbindungen, (4-S): äußere Doppelbindungen des Triens). Das Donorfeld umschließt die Heteroatom-Positionen X und Y, wird jedoch am C zwischen X und Y durchbrochen.
Bei den Amiden (14a), (4-A) und (4-S) ist somit das Kriterium (b) zwar nicht optimal, doch in wesentlichen Zügen erfüllt. Für eine langwellige Absorption gemäß Kriterium (a) fehlt ein ausreichend starker Donor. Die Amide absorbieren daher relativ kurzwellig.

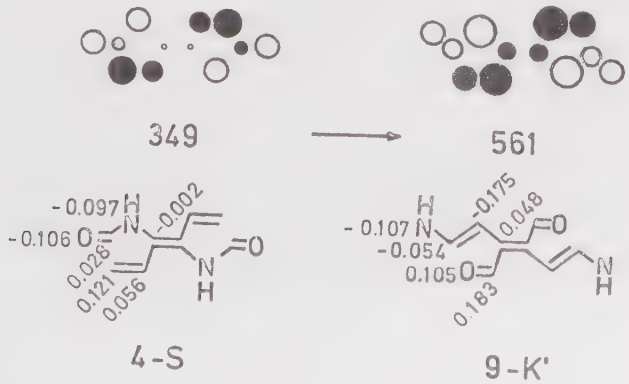


Bei Verstärkung der Donoreigenschaften an den Heteroatom-Positionen X und Y ist zu erwarten, daß sich die ursprünglich am Donor lokalisierten π-Elektronen hauptsächlich auf das Donor- und nicht so sehr auf das Akzeptorfeld verteilen. Einen solchen Effekt zeigen die zu (14a) und (4-A) ähnlich gebauten α-Keto-enamine (17) bzw. (18) (s. Tab. 6: die hohe ν(C=O)-Bande und die starke Abschirmung des Wasserstoffs am terminalen C im NMR-Spektrum lassen eine geringe π-Elektronenverlagerung auf die Keto-(Akzeptor-)Gruppe, dafür aber aber eine stärkere auf das Enamin-System erkennen; dies trifft noch mehr auf die Fünfring- als auf die Sechsring-Verbindungen zu).



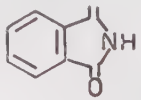
14 18

Die im Grundzustand erhöhte π-Elektronendichte im Donatorfeld führt im Übergang zum ersten angeregten Zustand zu einer verstärkten Ladungsabgabe; selbst das C zwischen X und Y verliert seine Akzeptorfunktion.
Das Ladungsumordnungsmuster von (4-S) gleicht sich dadurch immer mehr an den Isoindigo-Grundchromophor-Vinylogen (9-K') an (vgl. Tab. 29):



Tab. 29: Überführung von (4-S) in (9-K'); Änderung von $\Delta \tilde{q}(S_0 \longrightarrow S_1)$ und λ_{max} (nm) von (4-S) bei Verstärkung der π-Elektronendonatoren an den Heteroatompositionen X und Y

Die Einführung von stärkeren Donatoren bei X und Y überführt somit das Diamid-trien-System (4-S) in ein indigoides System. Die dann theoretisch zu fordernde Farbvertiefung findet man anhand der Absorptionsdaten von Tabelle 22 und den in Abschnitt 4.24 entwickelten Vorstellungen bestätigt.
Es bleibt festzuhalten, daß im Bismetaindolon-System NH und CO nicht die normale Funktion von Donor- und Akzeptor-Gruppen haben. Die Heteroatom-Positionen X und Y fungieren vielmehr gemeinsam als Donorelement, die Aufgabe als Akzeptor erfüllt dagegen ein π-Elektronensystem. Die Eigenschaften von Donor- und Akzeptor-Gruppen können demnach auch von einfachen π-Elektronensystemen übernommen werden. Eine solche Wirkungsweise geht aus der Anordnung dieser Gruppen im π-System hervor. Diese Aussagen stimmen mit dem in Abschnitt 1.5 diskutierten "Aufbauprinzip" überein: Bereits in den Hälften (1), (2) und (3) der Indigoverknüpfungsisomeren (4) bis (9) ist ein Teil der für die Ausblidung eines indigoiden Systems notwendigen π-Elektronenstruktur enthalten. Die Bismetaindolon-Hälfte (1)

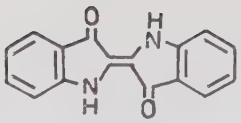


(1)

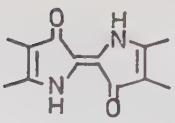
erfüllt die Aufgabe als indigoides Element nur sehr unzureichend, da die darin enthaltene Amidgruppe nur eine geringe Donoreigenschaft besitzt. Mit der Überführung dieser Gruppe in ein Thionamid oder ein Amidin sollte sich eine besser geeignete indigoide Unterstruktur ergeben. Die beiden Indigoisomeren Phthalaurin (6) und Phthalorubin (5) mit einer Bismetaindolon-Hälfte (1) besitzen somit ein nur unvollkommen ausgebildetes indigoides System. Es ist vorauszusehen, daß eine erhebliche Farbvertiefung in diesen Systemen mit der Umwandlung der Amidgruppe in ein Thionamid oder in ein Amidin zu erzielen ist.

4.3 π-Elektronenstruktur von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidin-3-on (XXVII) und einigen strukturell verwandten α-Keto-enaminen, sowie deren Eignung als "chromophore Hälften" in Indigoverbindungen

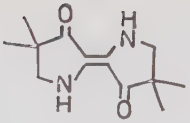
Im Abschnitt 1.5 wurde anhand von Ladungsumordnungsmustern ermittelt, daß die π-Elektronenstruktur der Pyrrolindigoisomeren (4-A) bis (9-A) bereits in ihren "Hälften" (2-A), (3-A) und (1-A) weitgehend festgelegt ist. Es konnte gezeigt werden, daß die recht unterschiedliche Lichtabsorption der Pyrrolindigoisomeren im Zusammenhang mit der π-Elektronenstruktur von (2-A), (3-A) und (1-A) steht: Die "Hälften" sind in dem Maße Träger von Farbigkeit, wie diese aufgrund ihrer π-Elektronenstruktur befähigt sind, den charakteristischen indigoiden Typ des Grundchromophors (7-B) bzw. seiner Vinylogen aufzubauen.
Dieses farbgebende Aufbauprinzip hat eine unmittelbare Entsprechung in der "symmetrischen" Geometrie der Indigofarbstoffe: Viele dieser Verbindungen bestehen aus zwei Untereinheiten, die in einem zentralen Bezirk über eine Doppelbindung verbunden sind. Es war daher zu vermuten, daß die zunächst nur für die Pyrrolindigoisomeren entwickelten Vorstellungen auch auf andere Indigoverbindungen anwendbar sind.
In der Indigo-Abbaureihe (7), (7-A), (7-B) läßt sich das π-Elektronensystem bis auf die Stammstufe (7-B) verkleinern, ohne das dadurch eine wesentliche Einbuße an Farbigkeit eintritt (s. Abschnitt 1.2 und 4.1)



11a



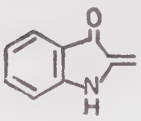
12a



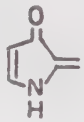
13a

PPP : (7) (7-A) (7-B)

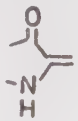
Setzt man die Allgemeingültigkeit des Aufbauprinzips der indigoiden Farbstoffe voraus, so muß angenommen werden, daß insbesondere auch dei "Hälfte" des Grundchromophors (7-B) eine individuelle Bedeutung als indigoides Strukturelement besitzt.
Zur Überprüfung dieser Vorstellung unter Einbeziehung der gesamten Indigo-Abbaureihe (7), (7-A), (7-B) eignen sich - wie dies schon bei den Pyrrolindigoisomeren gezeigt wurde (s. Abschnitt 1.5) - die Methylen-Derivate der "Hälften".



(2)

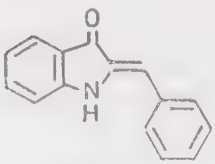


(2-A)

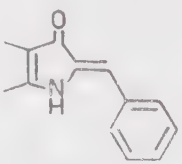


(2-B)

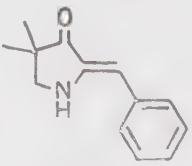
Diese Verbindungen (2), (2-A) und (2-B) sind in Substanz noch nicht bekannt. Dagegen existieren deren entsprechende C-(Methylen)-Phenyl-Derivate (21), (22) und (23) (= XXVII), so daß hiermit eine vollständige Abbaureihe vorliegt.



(21)

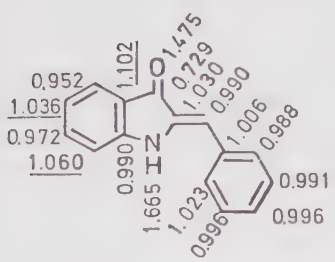


(22)

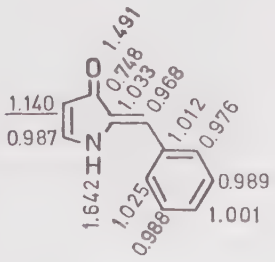


(23)

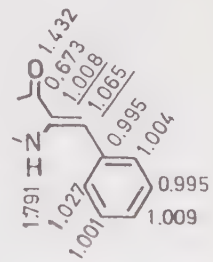
Trifft die Vorstellung zu, daß die π-Elektronenstruktur der "Hälften" (wie dies in Abschnitt 1.5 an (2-A), (3-A) und (1-A) gezeigt wurde) weit mehr durch die relative Anordnung der in ihnen vertretenen Bestandteile (NH, CO sowie eine oder zwei C=C-Doppelbindungen) als durch die Verknüpfung der "Hälften" untereinander oder mit anderen π-Elektronensystemen festgelegt ist, somit die "Hälften in allen Verknüpfungsarten eine gewisse Individualität ihres π-Elektronengefüges bewahren, so ist der ersatzweise Austausch von (2), (2-A) und (2-B) gegen (21), (22) und (23) ohne Bedeutung:
Der hier zu erbringende Nachweis, daß bereits in den "Hälften" (2), (2-A) und (2-B) die π-Elektronenstruktur der aus ihnen zusammengesetzten "Dimeren" vorgebildet ist, wird durch so eine Maßnahme nicht wesentlich beeinträchtig.
Die π-Elektronenverteilung im Grundzustand von (21), (22) und (23) läßt sich anhand der PPP-Ladungsdichten q und einigen spektroskopischen Daten dieser Verbindungen ermitteln (s. Tab. 30: Ladungsdichten q von (21), (22) und (23) und Tab. 31: PPP- und vergleichbare spektroskopische Daten von (21), (22) und (23).



21

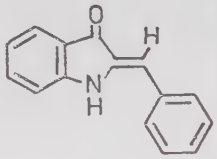
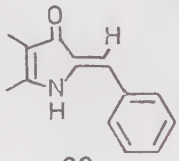
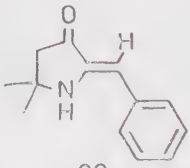


22



23

Tab. 30: Ladungsdichten von (21), (22) und (23) im Grundzustand

	PPP - Daten	Meßdaten
 21	λ_{max}[nm] (Oszillatorstärke) 412 (0.719) 292 (0.466) 283 (0.002) 265 (0.120) 258 (0.485) Ladungsdichten q q(O) = 1.475 q(N) = 1.665 $q(C)_{Methin}$ = 0.990 Bindungsordnung p p(C=O) = 0.774 $p(C=C)_{zentral}$ = 0.793 $p(C=C)_{seitlich}$ = 0.630	λ_{max} (lg ε) a) 470 (3.99) 299 (4.33) in 95-proz. 241 (4.09) Äthanol 231 (4.10) 1680/cm $\tilde{\nu}$(C=O) in 1625 $\tilde{\nu}$(C=C) Nujol 1590, 1550
 22	399 (0.436) 360 (0.125) 338 (0.035) 277 (0.367) q(O) = 1.491 q(N) = 1.642 $q(C)_{Methin}$ = 0.970 p(C=O) = 0.750 $p(C=C)_{zentral}$ = 0.799 $p(C=C)_{seitlich}$ = 0.809	429 (3.79) b) 313 (4.28) Methin-H τ = 3.49 (d-DMSO) 1670 $\tilde{\nu}$(C=O) in 1650 $\tilde{\nu}$(C=C) KBr 1555
 23	377 (0.643) 298 (0.013) 256 (0.056) 240 (0.186) q(O) = 1.432 q(N) = 1.791 $q(C)_{Methin}$ = 1.065 p(C=O) = 0.849 $p(C=C)_{zentral}$ = 0.782	372 (4.13) ~273 (~3.08) 238 (4.07) Methin-H τ = 4.30 (d-DMSO) 1729 $\tilde{\nu}$(C=O) in 1620 $\tilde{\nu}$(C=C) KBr

Tab. 31: PPP- und vergleichbare spektroskopische Daten von (21), (22) und (23), Lit. a) [245], b) [30]

In allen drei Verbindungen geht ein Großteil der freien π-Elektronen des Donators auf die CO-Akzeptorgruppe über (s. Tab. 30). Trotzdem lassen sich einige Unterschiede feststellen: Bei (21) nimmt der Benzolkern des Indolrestes einen Teil der Ladung des Donors auf, bei (22) erfüllt die 4-Position des Δ^4-Pyrrolin-Ringes, bei (23) die zentrale Doppelbindung und in geringem Ausmaß auch noch die angefügte C-Phenylgruppe diese Funktion.
Dieses von der Ladungsdichte q vermittelte Bild findet man anhand der spektroskopischen Daten bestätigt (s. Tab. 31). Grundlage für diese indirekte Überprüfung der π-Elektronenstruktur von (21), (22) und (23) bilden die Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung τ und der Ladungsdichte q [246], sowie zwischen den Streckschwingungsfrequenzen ν und der Bindungsordnung p.
Aus der größeren Abschirmung des Methin-H in (23) als in (22) (τ = 4.30 bzw. 3.49) ist die starke Elektronendelokalisierung in die zentrale Doppelbindung von (23) zu erkennen. Die chemische Verschiebung τ des Methin-H von (21) (τ = 3.15 in $CDCl_3$ [211]) ist wegen eines zusätzlichen Ringstromeffektes, der ein relativ tief liegendes =CH-Signal erzeugt, zu Vergleichszwecken mit der von (21) und (22) nicht geeignet.

Die kleinste ν(C=O)-Frequenz in der Reihe (21), (22), (23) weist die Carbonylgruppe von (22) auf; die relativ starke Aufrichtung der C=O-Doppelbindung, die daraus zu folgern ist, steht im Einklang mit dem Befund, daß p (C=O) von (22) den geringsten Doppelbindungsgrad aller C=O-Bindungen hat (p(C=O) = 0.793, 0.750 und 0.849 für (21), (22), (23)). Die daraus abzuleitende Vorstellung, daß der Elektronentransfer über die seitliche Doppelbindung von (22) besonders stark sein muß, wird durch die hohen q-Werte für die 4-Position und den Carbonylsauerstoff (q(C^4) = 1.140 und q(O) = 1.491 für (22)) gestützt.
Wegen der starken π-Elektronenverschiebung über die seitliche Doppelbindung ist bei (22) die konkurrierende π-Elektronenverlagerung über den zentralen Bereich nur schwach

ausgeprägt. Die Bindungsordnung der zentralen Doppelbindung von (22) ist deshalb relativ hoch ($p(C=C)_{zentral}$ = 0.799 in Relation zu 0.793 und 0.782 von (21) und (23)). Die gefundenen ν(C=C)-Banden weisen ein entsprechendes Verhalten auf (ν(C=C) von (22): 1650, von (21): 1625 und von (23): 1620/cm).

Die Besonderheiten der π-Elektronenstruktur von (21), (22) und (23) im Grundzustand lassen sich auch an den Ladungsumordnungsmustern erkennen (s. Tab. 32), wenn man beachtet, daß im allgemeinen alle π-Elektronenzentren außerhalb der Donor- und Akzeptor-Gruppe (NH bzw. CO) ihre Fähigkeit, π-Elektronen im Anregungsvorgang $S_0 \longrightarrow S_1$ abzugeben oder aufzunehmen, von ihrem negativen oder positiven Ladungszustand beziehen, den die Donor- oder Akzeptor-Gruppen an den betreffenden π-Elektronenzentren im Grundzustand erzeugen.

So führt bei (21) die π-Elektronenverschiebung in die ortho- und para-Position des (Indol)-Benzolringes zu einer Ladungsabgabe aus diesen Positionen im Anregungsvorgang $S_0 \longrightarrow S_1$. Gleiches gilt für die 4-Position bei (22) und für die Zentral-Doppelbindungsregion in (23).

Ein sehr charakteristisches Merkmal von (21), (22) und (23) ist, daß die Donor- und Akzeptor-Gruppen ihre "normale" Funktion auch im Anregungsvorgang behalten: Der Donor NH gibt, wie schon im Grundzustand, auch im Übergang zum ersten angeregten Zustand Ladung ab. Die CO-Gruppe bleibt sowohl im S_0- Zustand als auch im Übergang zu S_1 ein π-Elektronenakzeptor.

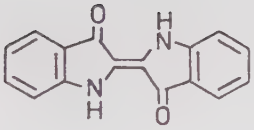
Es ist nun zu überprüfen, inwieweit die molekularen Eigenschaften der "Hälften" (21), (22), (23) auch bei den "Dimeren" (11a), (12a), (13a) (PPP-Rechnungs-Modellverbindungen (7), (7-A), (7-B)) anzutreffen sind. Es kann hierbei Bezug auf die Ergebnisse der Abschnitte 4.1 und 1.4 bis 1.7 genommen werden.

Tab. 32: (s. S. 191) Errechnete PPP-Daten - Ladungsdichteänderungen $\Delta q^*(S_0 \longrightarrow S_1)$ und langwelligste Lichtabsorption λ_{max} (nm) - von (21), (22), (23) und zum Vergleich von (7), (7-A) und (7-B)

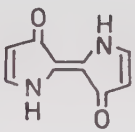
521

502

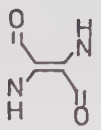
463



7



7-A

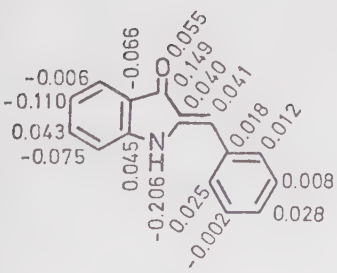


7-B

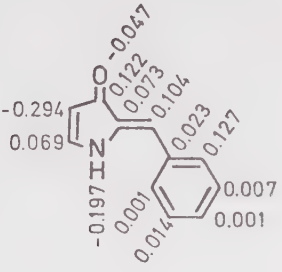
412

399

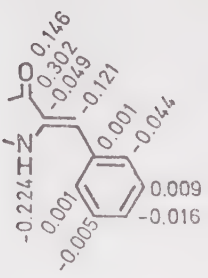
377



21



22



23

Tab. 52: [illegible] Seite 190

In der Abbaureihe Indigo (11a), Pyrrolindigo (12a), "Urindigo" (13a) wie auch in der entsprechenden Reihe der "Hälften" (21), (22), (23) weist der Gang der ν(C=O)-Frequenzen bei den beiden Pyrrolverbindungen (12a) bzw. (22) ein Minimum auf, wobei insbesondere der Anstieg von ν(C=O) für die beiden "Ur"-Typen (13a) und (23) relativ stark ist. Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch die Bindungsordnungen p (C=O) in beiden Reihen (s. Tab. 31 bzw. 30)
Die Ladungsdichten am Stickstoff nehmen einen ähnlichen Verlauf: In der Reihe der Verbindungen (11a $\longrightarrow$ 13a) und (21 $\longrightarrow$ 23) ist q(N) für die Pyrrolverbindungen (12a) und (22) am kleinsten, für die "Ur"-Systeme (13a) und (23) am größten. Die große Ladungsdichte am N von (13a) konnte in Abschnitt 4.1 in Beziehung zur N-Protonierung von (13a) gesetzt werden.

Auch die Ladungsverschiebung im Anregungsvorgang zeigt für die "Hälften" und die "Dimeren" dieselbe Charakteristik (s. Tab. 32). Insbesondere ist festzuhalten, daß sich der im Grundzustand bereits eingetretene Ladungstransfer N $\longrightarrow$ C=O auch im $S_0 \longrightarrow S_1$-Übergang noch fortsetzt. Dieses Verhalten steht, wie in Abschnitt 4.11 erörtert, im ursächlichen Zusammenhang mit der positiven Solvatochromie von (11a), (12a) und (13a).

Bei der Vereinigung der "Hälften" zu einer indigoiden Struktur kommt es zu einer erheblichen Verschiebung der Lichtabsorption nach langen Wellen; die dabei zu beobachtenden Unterschiede (s. Abschnitt 4.1) in der Lage der langwelligsten Bande gehen auf die bereits an den π-Elektronenstrukturen der "Hälften" erkennbare Fähigkeit zurück, den gekreuzten indigoiden Ladungstransfer-Typ in effektiver Weise aufzubauen: Langwellige Lichtabsorption ist dann zu erwarten, wenn zwischen Donor- und Akzeptor-Feld (s. Abschnitt 4.24) ein möglichst großer Ladungsaustausch eintritt. Verstärkung sowohl des Donor- als auch des Akzeptor-Bezirkes führt zu einer Farbvertiefung. Zu großer Ladungsausgleich zwischen Donor und Akzeptor bereits im Grundzustand, z. B. durch direkte oder über ein kleines π-System vermittelte Verknüpfung bei-

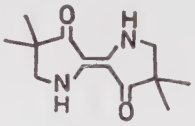
der Bezirke bewirkt (infolge einfacher oder vinyloger Auxochromie-Inversion, s. Abschnitt 1.4) eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Lichtabsorption.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die "Hälften" (21), (22) und (23) auf ihre Eignung als indigoide Grundchromophorelemente, so ist folgendes festzustellen:
In (21) verhält sich der Indol-Benzolring wie ein Reservoir für die vom Donor N abgeflossenen -Elektronen; dadurch wird ein erweitertes π-Elektronenfeld geschaffen, gleichzeitig bleibt die Akzeptorfähigkeit der Carbonylgruppe erhalten. (21) bzw. (2) ist daher ein sehr wirksames indigoides Chromophorelement.
In (22) nimmt die seitliche Doppelbindung sowohl die Funktion eines π-Elektronenfeldes als auch die eines π-Elektronenleit-Systems wahr; die Akzeptorfähigkeit der Carbonylgruppe ist dadurch geschwächt. Im Vergleich zu (21) ist (22) daher in seiner Wirkung als indigoider Teilchromophor eingeschränkt.

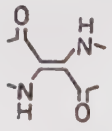
In (23) fehlt ein über den Donor N hinausgehendes Donorfeld; dafür besitzt aber die Carbonylgruppe eine recht ausgeprägte Akzeptorfähigkeit. Deren hohe Effektivität bewirkt trotz Einschränkung des Donor- und Akzeptorbezirkes, daß (23) immer noch ein gutes Chromophorelement ist.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Verknüpfungsisomeren (4) bis (9) des Indigo auf die in ihnen enthaltenen Chromophor-Systeme zu untersuchen.
Für den Indigo (7), eines der sechs Isomeren, die sich aus Phthalimidin (1), Indoxyl (2) und Oxindol (3) bilden lassen, lagen bereits Untersuchungen zu dessen farbgebendem Minimalsystem vor. Mit der Darstellung des 4,4,4′,4′-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3′-dion (VII), einer Verbindung mit dem Grundchromophor-System (7-B), wurden die Untersuchungen zum Indigo-Stammchromophor zum Abschluß gebracht.



(VII)

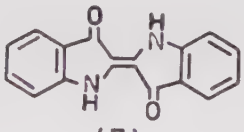


(7-B)

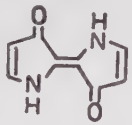
(VII) zeigte alle typischen Indigo-Eigenschaften wie Tieffarbigkeit, positive Solvatochromie, Redox-Verhalten und bevorzugte Existenz des trans-Isomeren.

An den Isomeren (4) bis (9) und einigen, daraus durch strukturelle Vereinfachung hervorgegangenen Verbindungen wurden PPP-Rechnungen ausgeführt. Anhand der dabei aufgedeckten Vinylogen des Grundchromophors (7-B) ließ sich das für alle Verknüpfungsisomeren gemeinsame farbgebende Prinzip erschliessen. Alle Vinylogen zeichnen sich durch eine sehr langwellige Lichtabsorption aus, die eine Entsprechung in der gekreuzten Ladungsumordnung $\Delta\ q^*(S_0 \rightarrow S_1)$ beim Anregungsvorgang findet. Störungen der für die Vinylogen typischen π-Elektronenstruktur durch Verknüpfung zu konjugierten Ringsystemen führten stets zu hypsochromen Verschiebungen der langwelligsten Absorption.

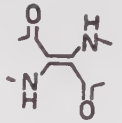
Die Frage, ob auch die "Hälften" (1), (2) und (3) als Träger von Farbigkeit auftreten können, wurde auf der Stufe der Methylen-Pyrrolinone (1-A), (2-A) und (3-A) zunächst theoretisch untersucht. Es ergab sich, daß diese "Hälften" nur insoweit Teilchromophore sind, als sie aufgrund ihrer π-Elektronenstruktur befähigt sind, den charakteristischen indigoiden Typ des Grundchromophors (7-B) bzw. seiner Vinylogen aufzubauen. Gleiche theoretische Aussagen wurden auch für die "Hälften" der Indigo-Abbaureihe (7), (7-A) und (7-B) erhalten;



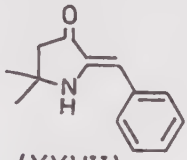
(7)



(7-A)



(7-B)

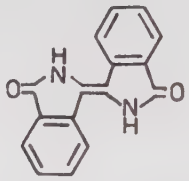


(XXVII)

Zur experimentellen Überprüfung wurde u. a. das 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidin-3-on (XXVII), eine Verbindung mit dem sog. "Knott-Chromophorsystem", dargestellt. Zusammen mit den entsprechenden Benzyliden-Derivaten des Indoxyls (2) und des Δ^4-Pyrrolin-3-on (2-A) konnte sowohl durch PPP- als auch an den spektroskopischen Daten gezeigt werden, daß die π-Elektronenstruktur der "Dimeren" (7), (7-A) und (7-B) bereits in den entsprechenden "Hälften" vorgebildet ist.

Die Frage, warum die Anwesenheit des Phthalimidin-Restes (1) in (4), (5) und (6) zu relativ kurzwelligen Absorptionen führt, wurde exemplarisch an der Isologen-Reihe des Bismetaindolon (4) untersucht. Die Beobachtung, daß die Verstärkung der Donoreigenschaften an den Heteroatompositionen X und Y

in diesen Verbindungen mit einer bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorption verbunden ist, konnte mit einem modifizierten Farbprinzip der Indigo-Grundchromophor-Vinylogen gedeutet werden.



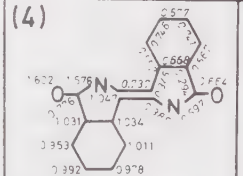
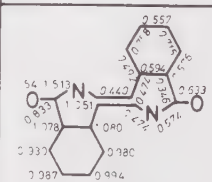
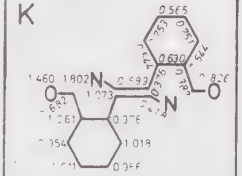
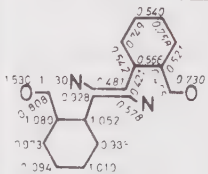
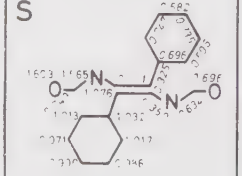
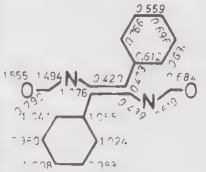
(4)

In den Bismetaindolon-Isologen existieren von den normalen Funktionen der Molekülteile X und Y unabhängige Donor- und Akzeptor-Gebiete; in dem Maße, wie diese in ihren Eigenschaften als Donatoren bzw. Akzeptoren verstärkt werden, entsteht ein indigoides System mit entsprechend langwelliger Lichtabsorption.
Um über eine genügende Anzahl von leicht löslichen und spezifisch fixierten Bismetaindolon-Verbindungen zu verfügen, wurde eine besondere Synthesemethode entwickelt (s. Seite 95), die insbesondere N-substituierte Bismetaindolon-Derivate darzustellen erlaubte.

Das durch die Vinylogen erweiterte Indigo-Grundchromophor-Prinzip wurde dem Polymethin-Konzept von Dähne gegenübergestellt. Dabei stellte sich heraus, daß die Indigo-Grundchromophor-Vinylogen nicht die Eigenschaften von Polymethinen besitzen. Die Farbigkeit der Vinylogen und damit auch die der Indigo-Verknüpfungsisomeren beruht auf einem besonderen Absorptionstyp, für den eine gekreuzte Ladungsverschiebung im Anregungsvorgang kennzeichnend ist.

6. Arbeitsunterlagen

6.1 Moleküldiagramme der Indigo-Verknüpfungsisomeren (4) bis (9) und einiger ihrer formalen "Abbauprodukte"

Grundzustand	1. angeregter Zustand	λ max [nm]	Grundzustand					1. angeregter Zustand				
			p(C=O)	p(C=C) zentral	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=O)	p(C=C) zentral	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)
(4) 		408	0.664	0.737	0.668	1.576	1.602	0.633	0.440	0.594	1.513	1.554
K 		634	0.826	0.689	0.630	1.802	1.460	0.730	0.481	0.566	1.630	1.530
S 		362	0.696	0.771	0.696	1.565	1.603	0.684	0.420	0.612	1.494	1.555

Grundzustand	1. angeregter Zustand	λ max [nm]	Grundzustand					1. angeregter Zustand				
			p(C=O)	p(C=C) zentral	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=O)	p(C=C) zentral	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)
(4-A)		396	0.665	0.716	0.886	1.579	1.584	0.637	0.455	0.776	1.495	1.450
K		607	0.810	0.647	0.819	1.781	1.466	0.701	0.460	0.757	1.582	1.546
S		349	0.699	0.761	0.934	1.565	1.600	0.699	0.427	0.800	1.468	1.494
S		329	0.661	0.866	0.892	1.652	1.625	0.612	0.598	0.718	1.633	1.402
S		351	0.668	0.853	0.957	1.568	1.610	0.631	0.595	0.810	1.438	1.545

Molekülidiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung				rechte Teilverbindung				
		p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(5)-cis	461	0761	0632	1664	1482	0719	0666	0664	1586	1601	Grundzustand
		0674	0563	1493	1519	0485	0626	0613	1548	1608	1. angeregter Zustand
-trans	468	0754	0629	1654	1492	0711	0667	0669	1558	1592	Grundzustand
		0670	0556	1473	1526	0492	0632	0607	1518	1577	1. angeregter Zustand

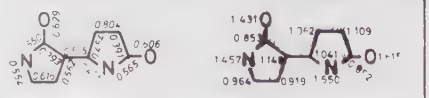
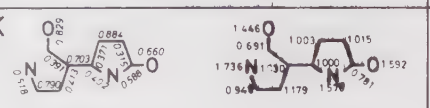
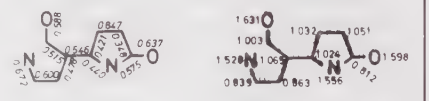
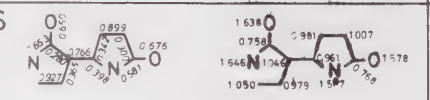
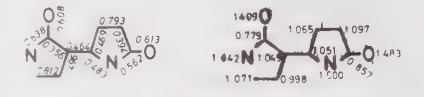
Moleküldiagramme	λ_{max} [nm]	linke Teilverbindung p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	rechte Teilverbindung p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(5-A)	469	0738	0 811	1 626	1 493	0.703	0.666	0 888	1 562	1 578	Grundzustand
		0 679	0.660	1 448	1.449	0.502	0.614	0 808	1 529	1 590	1. angeregter Zustand
K	596	0700	0796	1 634	1 542	0.660	0 839	0 856	1723	1431	Grundzustand
		0 747	0 784	1 499	1 391	0.498	0.642	0 702	1 567	1 591	1. angeregter Zustand
S	433	0720	0 801	1.637	1 523	0.720	0 710	0 931	1 538	1 582	Grundzustand
		0 672	0 665	1 456	1 451	0 505	0.683	0 849	1.503	1 567	1. angeregter Zustand

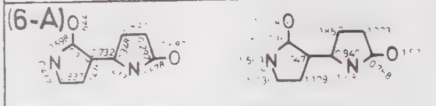
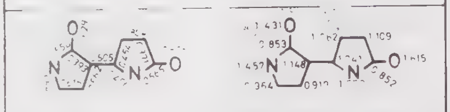
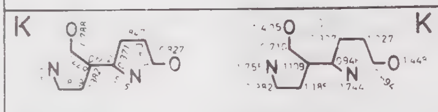
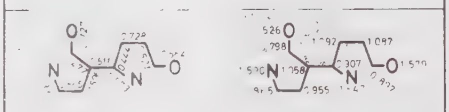
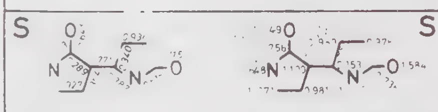
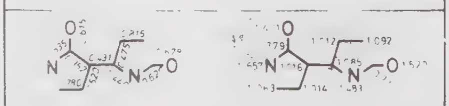
Molekuldiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung p(C=O)	q(N)	q(O)	rechte Teilverbindung p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(5-A)-Knott	427	0 840	1759	1435	0693	0 642	0 875	1571	1615	Grundzustand
		0 615	1588	1588	0 449	0 656	0.807	1477	1448	1. angeregter Zustand
K	576	0 802	1 800	1474	0660	0 819	0 832	1764	1457	Grundzustand
		0 804	1641	1436	0474	0607	0722	1505	1617	1. angeregter Zustand
S	410	0 823	1795	1458	0718	0692	0929	1552	1604	Grundzustand
		0 594	1570	1604	0443	0706	0863	1466	1517	1. angeregter Zustand

Moleküldiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung					rechte Teilverbindung				
		p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(6)-trans	410	0.639	0.646	1.576	1.627	0.749	0.682	0.667	1.576	1.582	Grundzustand
		0.637	0.513	1.536	1.481	0.490	0.614	0.603	1.540	1.615	1. angeregter Zustand
cis	410	0.632	0.647	1.573	1.635	0.746	0.683	0.673	1.556	1.575	Grundzustand
		0.635	0.512	1.535	1.489	0.488	0.619	0.594	1.514	1.592	1. angeregter Zustand

Moleküldiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung				rechte Teilverbindung				
		p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(6-A$_0$)	439	0.644	0.837	1.563	1.604	0.732	0.680	0.897	1.580	1.570	Grundzustand
		0.629	0.616	1.457	1.431	0.505	0.606	0.804	1.550	1.615	1. angeregter Zustand
K	539	0.609	0.833	1.561	1.653	0.680	0.836	0.861	1.729	1.438	Grundzustand
		0.664	0.698	1.519	1.449	0.513	0.641	0.697	1.615	1.596	1. angeregter Zustand
S	400	0.630	0.840	1.562	1.628	0.736	0.718	0.932	1.552	1.578	Grundzustand
		0.626	0.605	1.469	1.429	0.492	0.676	0.843	1.526	1.589	1. angeregter Zustand

Abb. 39: Molekuldiagramme von Pyrro[...] (6-A$_0$) und Untersystemen vom Typ K und S (Protonierte [...])

Molekülidiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung					rechte Teilverbindung				
		p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(6-A)	439	0 644	0 837	1 563	1 604	0 732	0 680	0 897	1 580	1 570	Grundzustand
		0.629	0 616	1 457	1 431	0 505	0 606	0 804	1 550	1 615	1. angeregter Zustand
K 	538	0 829	0.790	1 736	1.446	0703	0 660	0 884	1 578	1 592	Grundzustand
		0 588	0 600	1 528	1.631	0 546	0 637	0 847	1 556	1 598	1. angeregter Zustand
S 	354	0 650	0.927	1 646	1.638	0766	0.676	0.899	1 587	1 578	Grundzustand
		0 608	0 812	1 642	1 409	0 464	0 613	0 793	1 500	1 483	1. angeregter Zustand

Molekuldiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung p(C=O)	linke Teilverbindung p(C=C) seitlich	linke Teilverbindung q(N)	linke Teilverbindung q(O)	p(C=C) zentral	rechte Teilverbindung p(C=O)	rechte Teilverbindung p(C=C) seitlich	rechte Teilverbindung q(N)	rechte Teilverbindung q(O)	
(6-A) 	439	0.644	0.837	1.563	1.604	0.732	0.680	1.897	1.580	1.570	Grundzustand
		0.629	0.616	1.457	1.431	0.505	0.606	0.804	1.550	1.615	1. angeregter Zustand
K  K	633	0.788	0.809	1.755	1.495	0.662	0.827	0.847	1.744	1.448	Grundzustand
		0.727	0.865	1.590	1.526	0.511	0.664	0.728	1.647	1.579	1. angeregter Zustand
S  S	329	0.643	0.927	1.648	1.649	0.771	0.715	0.936	1.560	1.584	Grundzustand
		0.615	0.780	1.657	1.471	0.431	0.678	0.815	1.483	1.529	1. angeregter Zustand

Tab. 71: Mo[illegible] von P[illegible] (6-A) und [illegible] vom Typ K-K und S-S (P[illegible]rolinorteile (1-A) und (3-A))

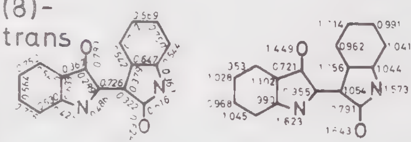
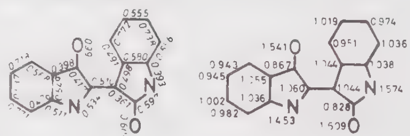
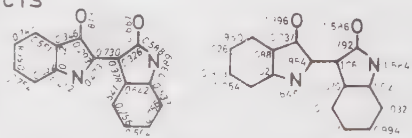
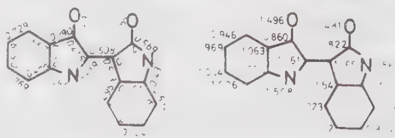
Moleküldiagramme							
Grundzustand	1. angeregter Zustand	λ [nm]	p(c=o)	p(c=c) zentral	p(c=c) seitlich	Δp(c=o)	Δp(c=c) zentral	Δp(c=c) seitlich
(7)		521	0.752	0.683	0.627	0.081	0.206	0.042
(7-G)		351	0.726	0.668	0.613	0.069	0.163	0.011
(7-A)		502	0.735	0.692	0.804	0.068	0.195	0.075
(7-F)		317	0.703	0.664	0.772	0.029	0.115	0.125
(7-B)		463	0.808	0.668		0.149	0.231	
(7-E)		450	0.815	0.673		0.153	0.223	

Tab. 42: Moleküldiagramme vom Indigo (7), Epindolindion (7-G), Pyrrolindigo (7-A), Pyridon-epindolindion (7-F) und den darin enthaltenen Stammchromophoren (7-B) bzw. (7-E)

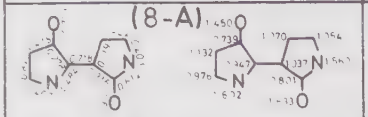
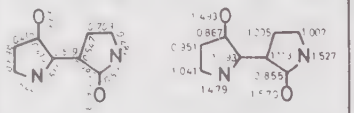
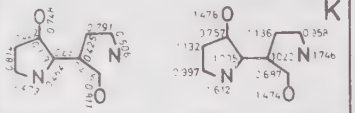
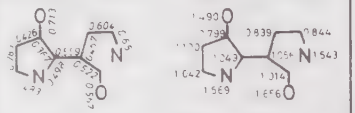
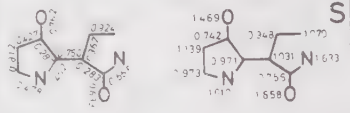
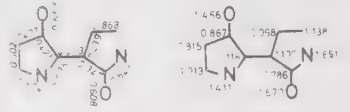
Molekülдiagramme Grundzustand	1. angeregter Zustand	λ [nm]	p(c=o)	p(c=c) zentral	q(N)	q(o)	Δp(c=o)	Δp(c=c) zentral	Δq(N)	Δq(o)
K		556	0.762	0.667	1.774	1.500	0.095	0.217	0.207	-0.065
		555	0.764	0.672	1.771	1.502	0.095	0.215	0.203	-0.061
		589	0.760	0.663	1.771	1.497	0.077	0.195	0.216	-0.049
		617	0.763	0.667	1.765	1.499	0.096	0.192	0.211	-0.057
		463	0.808	0.668	1.777	1.473	0.149	0.231	0.210	-0.092
		450	0.815	0.673	1.776	1.470	0.153	0.223	0.225	-0.100

Molekülidiagramme Grundzustand	1.angeregter Zustand	λ [nm]	p(c=o)	p(c=c) zentral	q(N)	q(o)	Δp(c=o)	Δp(c=c) zentral	Δq(N)	Δq(o)
K'		522	0821	0678	1652	1463	0119	0216	0139	-0087
		549	0823	0676	1644	1463	0114	0215	0134	-0079
		542	0822	0678	1641	1465	0147	0174	0127	-0109
		573	0820	0671	1629	1467	0122	0188	0125	-0090
		463	0808	0668	1777	1473	0149	0231	0210	-0092
		450	0815	0673	1776	1470	0153	0223	0225	-0100

(7-F), sowie der Stammchromophore (7-') und (

Moleküldiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=C) zentral	rechte Teilverbindung p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
(8)-trans 	479	0.789	0.633	1.623	1.449	0.726	0.624	0.647	1.573	1.643	Grundzustand
		0.660	0.549	1.453	1.541	0.510	0.608	0.580	1.574	1.609	1. angeregter Zustand
cis 	465	0.813	0.642	1.645	1.396	0.730	0.661	0.642	1.584	1.586	Grundzustand
		0.690	0.563	1.508	1.496	0.508	0.650	0.551	1.560	1.481	1. angeregter Zustand

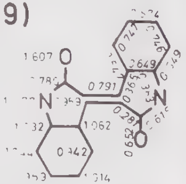
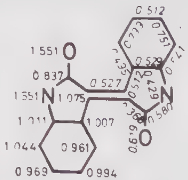
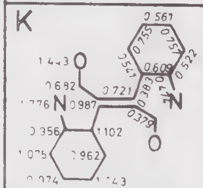
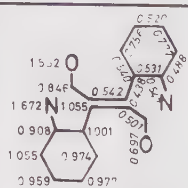
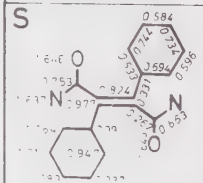
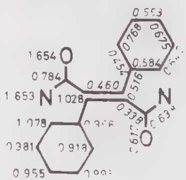
Tab. [illegible]: Moleküldiagramme von Indirubin (8) in cis- und trans-Konfiguration

Moleküldiagramme	λ max (nm)	linke Teilverbindung p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	rechte Teilverbindung p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	
 (8-A)	485	0.773	0.820	1.602	1.450	0.718	0.623	0.842	1.560	1.633	Grundzustand
		0.665	0.698	1.479	1.493	0.519	0.603	0.703	1.527	1.570	1. angeregter Zustand
 K	613	0.748	0.814	1.612	1.476	0.680	0.811	0.791	1.746	1.474	Grundzustand
		0.713	0.789	1.569	1.490	0.559	0.567	0.604	1.543	1.656	1. angeregter Zustand
 S	447	0.762	0.812	1.610	1.469	0.750	0.633	0.924	1.633	1.658	Grundzustand
		0.668	0.602	1.411	1.466	0.553	0.608	0.868	1.651	1.670	1. angeregter Zustand

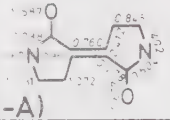
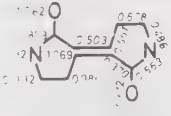
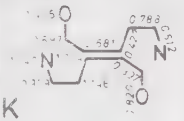
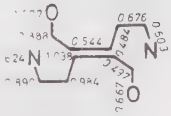
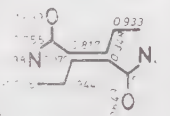
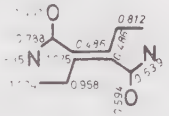
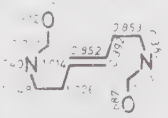
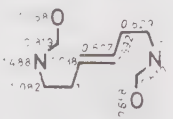
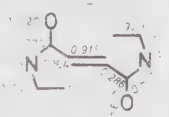
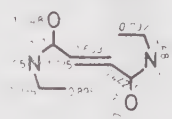
Molekülidiagramme	λ max [nm]	linke Teilverbindung			rechte Teilverbindung				
		p(C=O)	q(N)	q(O)	p(C=C) zentral	p(C=O)	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)
(8-A)-Knott	455	0 867	1 703	1 405	0 688	0 602	0 838	1 561	1 661
		0 641	1 684	1 579	0 485	0 632	0 618	1 494	1 495
K	582	0 848	1 730	1 423	0 670	0 784	0 812	1 761	1 503
		0 734	1 724	1 514	0 540	0 587	0 600	1 532	1 645
S	388	0 861	1 727	1 417	0 721	0 625	0 921	1 642	1 671
		0 587	1 531	1 610	0 437	0 617	0 827	1 645	1 619

Molekülidiagramme	Grundzustand	1. angeregter Zustand
(8-A)-Knott	Grundzustand	1. angeregter Zustand
K	Grundzustand	1. angeregter Zustand
S	Grundzustand	1. angeregter Zustand

Tab. 47: Molekülidiagramme von einem dem Pyrrolenindirubin (8-A) zugeordneten System mit einem Knott-Teil (2-B), sowie Untersystemen vom Typ K und S (Pyrrolinonteil (3-A))

	Grundzustand	1. angeregter Zustand	λ max [nm]	Grundzustand p(C=O)	Grundzustand p(C=C) zentral	Grundzustand p(C=C) seitlich	Grundzustand q(N)	Grundzustand q(O)	1. angeregter Zustand p(C=O)	1. angeregter Zustand p(C=C) zentral	1. angeregter Zustand p(C=C) seitlich	1. angeregter Zustand q(N)	1. angeregter Zustand q(O)
(9)			426	0.652	0.791	0.649	1.577	1.607	0.619	0.527	0.529	1.551	1.551
K			602	0.832	0.721	0.609	1.776	1.443	0.697	0.542	0.531	1.672	1.552
S			338	0.645	0.824	0.694	1.637	1.646	0.617	0.460	0.584	1.653	1.654

Tab. 4[illegible]: M[illegible] (9) [illegible] K- [illegible] S-[illegible]

Grundzustand	1. angeregter Zustand	λ max [nm]	Grundzustand					1.angeregter Zustand				
			p(C=O)	p(C=C) zentral	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)	p(C=O)	p(C=C) zentral	p(C=C) seitlich	q(N)	q(O)
 (9-A)		460	0.657	0.760	0.845	1.567	1.587	0.612	0.503	0.678	1.532	1.562
 K		629	0.820	0.681	0.788	1.740	1.455	0.667	0.544	0.676	1.624	1.577
 S		322	0.649	0.817	0.933	1.638	1.639	0.594	0.486	0.812	1.635	1.441
 S		375	0.687	0.852	0.853	1.549	1.612	0.658	0.607	0.629	1.488	1.568
 S		329	0.658	0.915	0.923	1.565	1.620	0.596	0.653	0.792	1.505	1.548

6.2 Versuchsbeschreibungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Modell 225 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Für die Mehrzahl der NMR-Spektren wurde das HA-100-, in einzelnen Fällen auch das A-60-Gerät der Firma Varian benutzt. Die chemischen Verschiebungen sind in der τ-Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standard. Die UV/S-Spektren wurden mit dem Modell 14 der Firma Cary Instruments registriert. Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer CH4 der Firma Atlas erhalten. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte stand der Mikroheiztisch der Firma Reichert zur Verfügung. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Aminoprivalinsäureäthylester (I)

423 g α,α-Dimethylcyanessigsäureäthylester in 750 ml abs. Äthanol wurden mit 80 g Ra-Nickel (Äthanol feucht) bei 50 - 100 Atm. H_2-Druck und zwischen 80 und 110° innerhalb von 3 Std. hydriert. Nach völligem Abkühlen wurde das Hydriergemisch filtriert und dann über eine Vigreux-Kolonne rektifiziert (69 - 70° bei 11 Torr).

Ausbeute: 346 g ≙ 80 % d. Th.

$C_7H_{15}NO_2$ (145.2)

IR (Film): 3400, 2988, 2932, 2872, 1725, 1476, 1189, 1178, 1125/cm

NMR (CCl_4): CH_2-O q τ 5.90 (2 H), N-CH_2 s 7.34 (2 H), CH_2-Ester t 8.75 (3 H) mit J(CH_2-CH_3-Ester) etwa 7 Hz, 2 CH_3 s 8.89 (6 H), NH_2 s 8.99 (etwa 2 H)

N-Tosyl-aminopivalinsäure (II)

In einem 4 l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 290 g Aminopivalinsäureäthylester (2 mol) mit 88 g Natriumhydroxyd (2.2 mol) in 2.2 l Wasser innerhalb von 12 Std. bei 100° verseift. Danach wurde von dem entstandenen Äthanol abdestilliert (etwa 600 ml Äthanol-Wasser-Destillat). Man brachte nun das Gemisch auf Zimmertemperatur, fügte 420 g p-Toluolsulfonylchlorid hinzu und erhitzte vorsichtig auf 55°. Nachdem die überschüssige Natronlauge verbraucht war, ließ man 80 g Natronlauge in 1 l Wasser in dem Maße zutropfen, daß eine Temperatur von 55 - 60° und ein pH-Wert von 9 nicht überschritten wurde (zu starke Alkalikonzentration führte zur Ausscheidung eines Salzes, zu hohe Temperatur ergab erheblich geringere Ausbeuten). Nach einer Klarfiltration mit Hilfe von etwas Aktivkohle säuerte man die im Eisbad abgekühlte Lösung mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von etwa 1 an und filtrierte von der ausgeschiedenen N-Tosyl-aminopivalinsäure ab, nachdem sich das Gemisch wieder auf 0° abgekühlt hatte.

Ausbeute: 527 g = 97 % d. Th.

Schmp.: 139 - 140° (einer aus Benzol umkristallisierten Probe)

$C_{12}H_{17}NO_4S$ (271.2) Ber. C 53.12 H 6.31 N 5.16 S 11.81
Gef. C 53.15 H 6.18 N 5.24 S 11.72

IR (KBr): 3275 (ν(NH) assoz.); 2976, 2922 u. 2888 (ν(CH));
1705 (ν(C=O)); 1246 (ν(C-O)) u. 934 (γ(OH));
1598 u. 1498; 1480, 1464, 1461, 1458 (δ(CH));
1328 ($\nu(SO_2)$ ass.) u. 1164 ($\nu(SO_2)$s);
686 (γ(NH), breit zwischen 708 und 665);
580 ($\delta(SO_2)$) u. 551 ($\rho(SO_2)$); 911/cm

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 s τ 8.74 (6 H), CH_3-Ar s 7.57 (3 H),
CH_2-N d 7.03 (2 H) mit J(CH_2-NH) etwa 7 Hz,
NH-Tos t 4.03 (1 H), aromat. H 2.18, 2.31,
2.64 u. 2.78 (4 H), COOH s 0.79 (1 H)

N-Tosyl-aminovalinsäurechlorid (III)

Zu einer Suspension von 500 g (1.85 mol) N-Tosylaminovalinsäure in 1 l Benzol ließ man unter Rühren 375 g Thionylchlorid (1.5 Äquiv.) innerhalb von 3 Std. hinzutropfen. Danach erhitzte man im Laufe einer Stunde auf Siedetemperatur (81°), wobei sich die Umsetzung vervollständigte. Bis auf geringe anorg. Verunreinigungen, die man durch Abdekantieren und Filtration der Restmenge entfernte, lag nunmehr das Reaktionsprodukt in gelöster Form vor. Man verteilte die Lösung auf vier 1 l-Kolben, engte am Rotationsverdampfer ein und behandelte zweimal mit etwa 200 ml Cyclohexan nach, das man jeweils wieder durch Eindampfen entfernte. Man vereinigte nun das ausgefallene Reaktionsprodukt in einem 1 l-Kolben und trocknete im Vakuum 12 Stunden nach (Zimmertemperatur). Schmp. etwa 75° (einer aus Cyclohexan umkristallisierten Probe). Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse bestand die umkristallisierte Probe nicht aus reinem N-Tosyl-aminovalinsäurechlorid. Unter der Annahme, daß das erhaltene Produkt zu etwa 80 % aus dem Säurechlorid und zu 20 % aus dem zugehörenden N-Tosyl-3.3-dimethylazetinon bestand, ergaben sich folgende Vergleichsdaten für die gefundenen Elementaranalysen-Werte:

Ausbeute: 525 g (bezogen auf den abgeschätzten Gehalt an Säurechlorid, bedeutet dies eine Ausbeute von etwa 80 %)

(III 100 %)	Ber.	C 49.74	H 5.57	N 4.83	Cl 11.06
(III,IV 80:20 %)	Ber.	C 51.10	H 5.65	N 4.98	Cl 11.38
(III 100 %)	Ber.	S 12.23			
(III,IV 80:20 %)	Ber.	S 9.79			
	Gef.	C 50.94	H 5.98	N 4.85	Cl 11.22
	Gef.	S 8.64			

IR (KBr): 3248 (ν(NH)) u. 3270 (Schulter); 1803 (ν(C=O)); 1327 ($\nu(SO_2)$ ass.) u. 1161 ($\nu(SO_2)$ sym.)

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 aus dem Säurechlorid s τ 8.68 (4.8 H), 2 CH_3 aus dem Azetinon s 8.76 (1.2 H), CH_3-Ar s 7.56 (3 H), NCH_2 breit, in der Art eines Dupletts 6.90 (2 H), NH fast im Untergrund 4.68, aromat. H 2.46 (4 H)

MS (m/e): 291 und 289 im Verhältnis der Chlor-Isotopen, 254 (M-Cl) und 253 (M-HCl), 273 (Nebenprodukt?)

N-Tosyl-3.3-dimethyl-azetinon (IV)

Eine kleine Probe des N-Tosyl-aminopivalinsäurechlorid-Rohproduktes konnte quantitativ durch eine zweimalige Sublimation im Hochvakuum zwischen 75 und 130° in das N-Tosyl-3.3-dimethyl-azetinon überführt werden.

Schmp.: 94 - 95° (einer aus Cyclohexan umkristallisierten Probe)

$C_{12}H_{15}NO_3S$ (253.33) Ber. C 56.90 H 5.97 N 5.53 S 12.66
Gef. C 56.89 H 5.90 N 5.67 S 12.69

IR (KBr): 2978 (CH), 1777 (ν(C=O)), 1351, 1166, 733, 667, 599, 580 u. 544/cm

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 s τ 8.77 (6 H), CH_3-Ar s 7.55 (3 H), CH_2-N s 6.58 (2 H), aromat. H 2.08 bis 2.70 (4 H)

N-Tosyl-1-diazo-3.3-dimethyl-4-amino-n-butan-2-on (V)

Zu 1 mol Diazomethan in 2.1 l Äther trug man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 30 Min. 113 g des N-Tosyl-amino-pivalinsäurechlorid-Rohproduktes (etwa 0.32 mol des darin enthaltenen Säurechlorids) portionsweise ein. Nach dreistündigem Stehenlassen bei 0° filtrierte man die Hauptmenge des Diazoketons ab (72.5 g) und engte die Mutterlauge auf etwa 200 ml ein. Bei Eiskühlung schieden sich nach 3 Std. weitere 8.0 g des Diazoketons ab.

Ausbeute: 80.5 g = 85 % d. Th.

Schmp.: [illegible]°, ab 121° trat deutliche Zersetzung ein.

$C_{12}H_{17}N_3O_3S$ (295.4) Ber. C 52.87 H 5.80 N 14.23 S 10.86
Gef. C 52.23 H 5.99 N 14.04 S 10.61

IR (KBr): 3273 (ν(NH)); 3091; 2106 (C-N_2); 1614 (ν(C=O)); 1359 u. 1344; 1323, 1167, 695, 580, 556/cm

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 s τ 8.85 (6 H), CH_3-Ar s 7.58 (3 H), CH_2-N d 7.07 (2 H) mit $J(CH_2$-NH) = 7 Hz, NH-Tos t 4.60 (1 H), CH-Diazoketon s 4.53 (1 H), aromat. H 2.46 (4 H)

N-Tosyl-3,3-dimethyl-pyrrolidon-3 (VI)

Man erhitzte eine Suspension von 133 g N-Tosyl-1-diazo-3,3-dimethyl-4-amino-n-butan-2-on (0.45 mol) in 200 ml Eisessig auf 80° und wartete das Ende der Stickstoffentwicklung ab (nach 15 bis 30 Min.). Man fügte 300 ml Wasser hinzu, filtrierte das ausfallende Produkt nach vollständiger Abkühlung des Reaktionsgemisches ab und wusch mit Wasser nach.

Ausbeute: 97 g N-Tosyl-3,3-dimethyl-pyrrolidon-3 = 81 % d. Th.

Schmp.: 112 - 113° (Äthanol oder Cyclohexan)

$C_{12}H_{17}NO_3S$ (267.4) Ber. C 58.40 H 6.41 N 5.24 S 11.94
Gef. C 58.36 H 6.44 N 5.21 S 11.90

IR (KBr): 1759 (ν(C=O)); 1338, 1160, 580, 548/cm

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 s τ 8.88 (6 H), CH_3-Ar s 7.54 (3 H), N-CH_2-C s 6.73 (2 H), N-CH_2-CO s 6.41 (2 H), aromat. H 2.43 (4 H)

4,4,4',4'-Tetramethyl-Δ 2,2'-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)

Unter Rühren gab man in einer Stickstoffatmosphäre 8.01 g (0.03 mol) N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3, 5.85 g Kaliumcyanid (0.09 mol) und 15 ml trockenes Dimethylformamid zusammen und erhitzte das Gemisch in möglichst kurzer Zeit auf 150 - 155°. Man hielt das Reaktionsgemisch noch

2 Min. bei dieser Temperatur und fällte das gebildete 4.4.4'.4'-Tetramethyl-Δ 2.2'-bipyrrolidin-3.3'-dion mit 30 ml Wasser aus. Nach der Filtration und Trocknung unter Sauerstoff-Ausschluß sublimierte man das Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei 100 - 110°. Das Sublimat bestand aus reinem 4.4.4'.4'-Tetramethyl-Δ 2.2'-bipyrrolidin-3.3'-dion.

Ausbeute: 1.75 g = 53 % d. Th.

Schmp.: 159 - 160°

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60
Gef. C 64.79 H 8.15 N 12.79

IR (KBr): 3377 (ν(NH)), 1665 (ν(C=O)); 1462, 1538, 1615 (Schulter der Bande bei 1665); 1270, 1132, 570 (γ(NH))

IR (gelöst in C_2Cl_4): 3395 (ν(NH)), 1674 (ν(C=O)); 1462, 1434, 1601, 1268, 1124/cm

NMR ($CDCl_3$): 4 CH_3 s τ 8.81 (12 H), 2 CH_2-N s 6.63 (4 H), 2 NH s 4.45 (etwa 2 H)

UV/S (Cyclohexan): λ_{max} = 473 (lg ε = 4.05) u. 204 (3.98)

MS (m/e): 222 (100 %) und 207 (42 %)

4.4.4'.4'-Tetramethyl-2.2'-bi-(1-pyrrolin)-3.3'-dion (VIII)

Zu einer Lösung von 500 mg (VII) in 100 ml Benzol fügte man im Abstand von zwei Stunden fünfmal 200 mg (VII) hinzu. Man wartete ab, bis die rote Farbe der Lösung nach gelb umgeschlagen war (weitere 4 Std.), engte dann die Lösung vollständig ein und sublimierte den auskristallisierten Rest im Hochvakuum bei 90 - 110°. Nach einer Umkristallisation in wenig Cyclohexan und einer erneuten Sublimation erhielt man ein rein gelbes Produkt mit folgenden Daten:

Ausbeute: etwa 350 mg

Schmp.: 118 - 119°, sublimiert ab 90°

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 N 12.72
Gef. C 65.61 H 7.31 N 12.74

IR (KBr): 1742 (ν(C=O)) mit Nebenbanden bei 1720 u. 1781; 1461, 1429, 1387, 791

NMR ($CDCl_3$): 4 CH_3 s τ 8.78 (12 H), N-CH_2 s 5.63 (4 H)

UV (Äthanol): λ_{max} = 405 (lgε etwa 2.5, breit auslaufend ins kurzwellige Gebiet), 208 (etwa 4.0)

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 387 nm (lgε = 2.37), 252.5 (2.91), 215 (3.79)

MS (m/e): 220 (M^+) (100%), 192 (M^+-C=O) (58%), 177 (M^+-C=O-CH_3) (12%)

N-Methyl-phthalimid (IX)

In einem elektrisch beheizten 2-Halskolben, der mit zwei Kühlern bestückt war, erhitzte man 296 g Phthalsäureanhydrid (2 mol) und 97 g N,N'-Dimethylharnstoff (1.1 mol) in 250 ml DMSO auf 185°. Man wartete den Beginn der Kohlendioxyd-Entwicklung ab und schaltete dann die Heizung aus. Nach etwa 5 Min. hatte die Reaktion ihren Höhepunkt erreicht und flaute in den folgenden 10 Min. ab. Durch geringe zusätzliche Heizung innerhalb weiterer 15 Min. brachte man die Reaktion zu Ende. Das Reaktionsprodukt fällte man durch Eingießen in 1.2 l Wasser aus. Aus Äthanol umkristallisiert ergaben sich 293 g = 91 % d. Th. Da im CO_2-Strom beträchtliche Mengen an DMSO-Zersetzungsgasen enthalten waren, mußte für einen guten Abzug der Reaktionsgase gesorgt werden.

Schmp.: 134 - 135° (Lit. 169, 176°)

IR (KBr): 1782, 1761 u. 1723 (ν(C=O)); 1008, 716/cm

NMR ($CDCl_3$): N-CH_3 s τ 6.85 (3 H), aromat. H s 2.27 (4 H)

N-Methyl-phthalimidin-3-yl-triphenyl-phosphonium-bromid (X)

Man löste durch Erwärmen auf 70° 163 g N-Methyl-3-hydroxy-phthalimidin (1 mol) und 262 g Triphenylphosphin (1 mol) in 750 ml abs. Äthanol und fügte dann 500 ml einer Lösung hinzu, die 1.01 mol 48-proz. Bromwasserstoffsäure in abs. Äthanol enthielt. Die nunmehr etwa 60° warme Lösung ließ man auf Zimmertemperatur abkühlen. Nach 24 Std. isolierte man das bereits abgeschiedene Phosphonium-bromid. Durch schrittweises Einengen bis auf 100 ml Mutterlauge erhielt man weiteres Phosphonium-bromid.

Ausbeute: 466 g = 95.5 % d. Th.

Schmp.: 193 - 194° (weiße, stark lichtbrechende Kristalle, die sich langsam aus Äthanol abschieden)

$C_{27}H_{23}BrNOP$ (488.4) Ber. C 66.40 H 4.75 Br 16.36
Gef. C 66.22 H 4.82 Br 16.24
Ber. N 2.87 P 6.35
Gef. N 2.87 P 6.34

IR (KBr): 2778 u. 2761 (ν(CH) der CH-Gruppe mit P^+-Liganden); 1720 u. 1703 (ν(C=O)); 1436, 1107, 693, 530/cm

NMR ($CDCl_3$): $N\text{-}CH_3$ s τ 6.86 (3 H), aromat. H m 1.7 bis 3.0 (19 H), $CH\text{-}P^+$ s 0.65 (1 H)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 228 nm ($\lg\varepsilon$ = 4.42); Schultern bei 274 (3.80) u. 266 (3.88)

Phthalidyl-triphenyl-phosphonium-bromid (XI)

Man löste 106.5 g 3-Brom-phthalid (0.5 mol) und 131.2 g Triphenylphosphin (0.5 mol) in 300 ml heißem, abs. Äthanol. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß (81°) ließ man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abkühlen. Der größte Teil des gebildeten Phosphonium-bromids hatte sich nach 24 Std. abgeschieden. Man isolierte diese Mengen und engte

das Filtrat ein, wobei weiteres Phosphonium-bromid nach längerem Stehen auskristallisierte.

Ausbeute: 190 g = 77 % d. Th.

Schmp.: 253 - 254° (weiße, stark lichtbrechende Kristalle einer aus Äthanol umkrist. Probe)

$C_{26}H_{20}BrPO_2$ (475.3): Ber. C 65.70 H 4.24 Br 16.81 P 6.52
Gef. C 65.98 H 4.23 Br 17.10 P 6.36

IR (KBr): 2774 (ν(CH) der CH-Gruppe mit P^+-Liganden); 1777 (ν(C=O)); 1441, 1110, 686, 523/cm

NMR ($CDCl_3$): aromat. H m τ 1.9 bis 3.1 (19 H), CH-P^+ s 0.17 (1 H)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 275 nm (lgε = 3.65), 268 (3.68) u. 226 (4.53)

p-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XII)

Man gab zu 24.4 g (X) (0.05 mol) in einem mit Eis gekühltem Gefäß unter Rühren und Stickstoffspülung 7.5 g DBN (1.5-Diaza-bicyclo (4.3.0)nonen-(5)) in 10 ml DMF. Nach 5 Min. fügte man innerhalb von 15 Min. 9.25 g p-Brombenzaldehyd (0.05 mol) hinzu. Nach 45 Min. fällte man das Reaktionsprodukt mit 10 ml Wasser aus. Bei der Filtration ging ein Großteil des gebildeten Triphenylphosphinoxyd als ölige Suspension ins Filtrat. Umkristallisation aus Äthanol ergab 7.7 g p-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin = 49 % d. Th.

Schmp.: 163° (elfenbeinfarbene Kristalle)

$C_{16}H_{12}BrNO$ (314.2) Ber. C 61.17 H 3.85 Br 25.43 N 4.46
Gef. C 61.33 H 4.03 Br 25.42 N 4.45

IR (KBr): 1699 (ν(C=O)); 1641 (ν(C=C)); 1473, 1431, 1039, 840, 691/cm

NMR ($CDCl_3$) (100 MHz) : N-CH_3 der 1. Konfiguration s τ 7.02 (0.27 H), N-CH_3 der 2. Konf. s 6.69 (2.73 H), C=CH der 2. Konf. s 3.67 (0.91 H), C=CH der 1. Konf. s 3.40 (0.09 H), aromat. H m 2.1 bis 2.9 (8 H), darin zur CO-Gruppe periständiges H m 2.1 bis 2.3 (etwa 1 H) u. p-Bromphenyl m 2.43, 2.51, 2.67 u. 2.74 (etwa 4 H)

UV/S (Äthanol): λ_{max} = 327 nm (lgε = 4.15), 267 (4.00), 218 (4.47)
Durch 24 stdg. Bestrahlen einer äthanolischen Lösung mit einer Wolframlampe konnte das Konfigurationsverhältnis von 91 : 9 nach 98 : 2 verschoben werden (Auswertung des NMR-Spektrums).

o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII)

Man überführte eine ausreichende Menge Phthalaldehydsäure in ihr Natriumsalz (Abdampfen der neutralisierten Lösung und eintägige Trocknung des Rückstandes im Hochvakuum). Man bereitete nun aus 48.83 g (X) (0.1 mol) und 15.0 g DPN (1.21 0.1 mol) in 45 ml DMF unter Rühren, Eiskühlung und Stickstoffspülung die Ylid-Lösung und fügte dann 17.2 g (0.1 mol) des vorher dargestellten Natriumsalzes hinzu. Man entfernte nun das Eisbad. Nach etwa 30 Min. steigerte sich die Reaktion durch Selbsterwärmung bis auf 60°. Nach zweistündiger Reaktionszeit isolierte man das Natriumsalz des Reaktionsproduktes durch Hinzufügen von 45 ml Benzol zur Reaktionsmischung und Filtration des ausgefallenen Natriumsalzes. Der Filtrierrückstand wurde in 300 ml heißem Wasser gelöst. Nach Klarfiltration mit Hilfe von etwas Aktivkohle wurde die Lösung mit verdünnter Phosphorsäure auf pH = 3 eingestellt. Dabei kam es zum Ausfall des Reaktionsproduktes in Form der freien Säure. Umkristallisation aus Äthanol ergab 17.55 g (XIII) als weiße Kristalle = 63 % d. Th.

Schmp.: 212 - 213°

$C_{17}H_{13}O_3N$ (279.3) Ber. C 73.11 H 4.69 N 5.01
Gef. C 73.08 H 4.89 N 5.07

IR (KBr): 3000, 1708, 1219, 867 (Carbonsäure); 1667 (Amid); 1642 (ν(C=C)), 1438, 1139, 770, 692, 649/cm

NMR (d-Pyridin): N-CH_3 s τ 6.60 (3 H), aromat. H m 6.9 bis 8.0 (8 H), Säure-H + H_2O s -4.10 (mehr als 1 H)
(60 MHz)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 326 nm (lg ε = 4.13), 262 (4.05), 214 (4.54)

N-Methyl-4.11-dihydro-benzo[5.6]cyclohept[1.2.3-c,d]-isoindol-4.11-dion (XIV)

Man gab in 100 ml Benzol 1.70 g (XIII) (6.09 mmol) und 1.75 g Phosphortribromid (0.7· 6.09 mmol) zusammen und ließ das Gemisch 3 Std. unter Rückfluß kochen. Man dekantierte nun von den anorganischen Bestandteilen ab, die sich an der Gefäßwänden niedergeschlagen hatten, und engte die erhaltene Lösung ein. Dabei kam es zum Ausfall des Reaktionsproduktes.

Ausbeute: 1.40 g = 88 % d. Th.

Schmp.: 248° (rote Nadeln)

$C_{17}H_{11}NO_2$ (261.3) Ber. C 78.15 H 4.24 N 5.36
Gef. C 78.27 H 4.38 N 5.47

IR (KBr): 1692 (ν(C=O) Tropolon), 1670 (ν(C=O) Amid), 1613 (ν(C=C)), 1505, 749, 691/cm

NMR ($CDCl_3$) : N-CH_3 s τ 6.04 (3 H), 1.75 mit ortho- und meta-Aufspaltung (1 H), 1.44 mit ortho- und meta-Aufspaltung (1 H), aromat. H + CH=C 2.27 bis 2.78 (6 H)
(100 MHz)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 447 nm (lgε = 3.62), 361 (3.87), 346 (3.89), 280 (4.53), 272 (4.53), 250 (4.32) u. 227 (4.45)

o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XV)

Eine Lösung von 27.9 g (XIII) (0.1 mol) in 60 ml Pyridin wurde mit 23.5 g Trifluoressigsäure-4-nitrophenolat (0.1 mol) versetzt. Nach 16 Std. isolierte man das Reaktionsprodukt durch Hinzufügen von 100 ml Wasser. Nach einer Umkristallisation aus Äthanol ergaben sich 34.1 g weiße Kristalle = 85.5 % d. Th.

Schmp.: 179 - 180°

$C_{23}H_{16}N_2O_5$ (400.4) Ber. C 69.00 H 4.03 N 7.00
Gef. C 69.20 H 4.13 N 6.96

IR (KBr): 1733 (ν(C=O) Ester), 1702 (ν(C=O) Amid, 1645 (ν(C=C)), 1533 und 1348 (Nitrogruppe), 1211 u. 1197/cm

NMR ($CDCl_3$) (100 MHz): N-CH_3 s τ 6.62 (3 H), CH=C s 3.11 (1 H), aromat. H m 3.08 bis 2.12 (9 H), darin zur Amid-CO-Gruppe periständiges H 2.19 (1 H), aromat. H m 1.84 bis 1.60 (3 H)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 330 nm (lgε = 4.09) und 267 (4.36)

o-(N-Methylaminocarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVI)

Zu 4.00 g (XV) (0.01 mol), gelöst in 50 ml Methylenchlorid, wurden 2.05 g 33-proz. Methylamin (1.1 · 0.02 mol) gegeben. Die Lösung wurde 4. Std. bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Die Methylenchlorid-Phase wurde abgetrennt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Die eingedampfte Methylenchlorid-Lösung ergab 2.80 g an Reaktionsprodukt = 96 % d. Th.

Schmp.: 175 - 176° (weiße Nadeln aus Äthanol)

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.96 H 5.52 N 9.58
Gef. C 73.80 H 5.51 N 9.66

IR (KBr): 3374 (ν(NH) der NH-CH_3-Gruppe), 1693 (ν(C=O) der Amid-Gruppe im Phthalimidin-Teil), 1654/cm (ν(C=O) der acycl. Amid-Gruppe)

NMR ($CDCl_3$) (100 MHz): N-CH_3 der acycl. Amid-Gruppe d τ 7.12 (3 H) mit J(NH-CH_3) ~ 4 Hz, N-CH_3 im Phthalimidin-Teil s 6.66 (3 H), NH br 3.85 (1 H), CH=C s 3.28 (1 H), aromat. H m 2.14 bis 3.00 (8 H)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 325 nm (lgε = 4.13), 261 (4.04)

o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-α-brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVII)

Zu 4.00 g (XV) (0.01 mol), gelöst in 50 ml Methylenchlorid, ließ man 1.60 g Brom (0.01 mol) in 50 ml des gleichen Lösungsmittels hinzutropfen (15 Min.). Die zunächst beim Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende, glasartige Substanz ging beim Behandeln mit etwas heißem Äthanol nach längerem Stehen in den kristallinen Zustand über. Es ergaben sich 4.35 g weiße Kristalle = 91 % d. Th.
Nach Auskunft des NMR-Spektrums bestand das Reaktionsprodukt zu gleichen Teilen aus den beiden cis-trans-Isomeren der obigen Verbindung.

NMR ($CDCl_3$) (100 MHz): N-CH_3 der trans-Verb. s τ 7.24 (1.5 H), N-CH_3 der cis-Verb. s 6.25 (1.5 H), zu Br benachbartes aromat. H der trans-Verb. m 1.22 (0.5 H) mit erkennbarer ortho- und meta-Kopplung, aromat. H der cis-Verb., das im Feld einer benachbarten, senkrecht zum Phthalimidin-Ring ausgerichteten Benzol-Gruppe steht m 4.06 (0.5 H), aromat. H der cis- und trans-Verb. m 1.64 - 3.00 (11H)

Durch 24-stdg. Bestrahlen einer siedenden Lösung des obigen Reaktionsproduktes mit einer 100 Watt Wolframlampe verschob sich das cis-trans-Verhältnis zugunsten der cis-Verbindung, die jetzt zu 75 % vorlag. Die Banden bei τ 7.24 und 6.25 ergänzten sich hierbei zu 3 H, die Banden bei τ 4.06 und 1.22 zu 1 H.
Schmelzintervall der zu 75 % angereicherten cis-Verbindung: 163 - 170°

$C_{23}H_{15}N_2O_5Br$ (479.3) Ber. C 57.64 H 3.15 N 5.84 Br 16.67
Gef. C 58.13 H 3.17 N 5.68 Br 16.70

IR (KBr): 1746 mit Schulter bei 1734 (ν(C=O) der Esterfunktion von trans- und cis-Verbindung, die Bande bei 1734 trat bei der zu 75 % nach cis umgelagerten Verbindung stärker hervor), 1706 (ν(C=O) der Amid-Funktion, unabhängig vom cis-trans-Verhältnis), 1627 und 1616 (etwa gleich stark in dem primären Reaktionsprodukt; im 75:25-Präparat trat die Bande bei 1616 etwas stärker hervor), 1524, 1346, 1200 u. 1028/cm

UV/S (Äthanol, 96 %): 75:25-Präparat λ_{max} = 323 nm (lgε = 4.11), 268 (4.40)

o-(Methylaminocarbonyl)-α-brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVIII)

Zu einer Lösung von 4.35 g (XVII) (9.1 mmol) in 100 ml Methylenchlorid wurden 3.76 g 33-proz. Methylamin in Wasser (4.4 • 9.1 mmol) gegeben. Nach 12-stdg. Rühren wurde die Methylenchlorid-Phase abgetrennt, mit etwas Wasser ausgewaschen und dann eingedampft. Der Rückstand wurde in etwas Äthanol aufgenommen, wobei eine langsame Kristallisation einsetzte. Es ergaben sich 2.88 g weiße Kristalle, die sich unter Lichteinwirkung gelblich verfärbten = 78 % d. Th.

Nach Auskunft des NMR-Spektrums bestand das Reaktionsprodukt aus einem 65:35 cis-trans-Gemisch.

Schmelzintervall dieses Gemisches: 196 - 217°

$C_{13}H_{15}BrN_2O_2$ (311.2) Ber. C 58.23 H 4.07 N 7.55 Br 21.52
Gef. C 58.13 H 4.22 N 7.47 Br 21.52

IR (KBr): 3292 (ν(NH)), 1694 (ν(C=O) der Amid-Gruppe im Phthalimidin-Teil), 1670 mit Schulter bei 1655 (ν(C=O) der acycl. Amid-Gruppe in der cis- und trans-Form des Benzyliden-Teils), 1630, 1611, 1547, 1477, 1040, 771, 750 u. 695/cm

NMR ($CDCl_3$) (100 MHz): N-CH_3 der trans-Verb. s τ 7.28 (1.05 H), N-CH_3 der acycl. Amid-Gruppe von cis- u. trans-Verb. d (zweifach) 7.11, 7.16 u. 7.20, bei 7.16 Überlagerung von zwei Banden (3 H) mit J(NH-CH_3) ~ 4.5 Hz, N-CH_3 der cis-Verb. s 6.27 (1.95 H), aromat. H der cis.-Verb., durch benachbarten, senkrecht zum Phthalimidin-Teil ausgerichteten Benzolring verursacht, m 4.05 (0.65 H) mit erkennbarer ortho-Kopplung, NH der cis-Verb. breit 3.87 (etwa 0.65 H), NH der trans-Verb. breit 3.64 (etwa 0.35 H), aromat H von cis- und trans-Verb. m zwischen 2.1 u. 3.0 (7 H), aromat. H der trans-Verb., das zu Br benachbart ist, m 1.12 (0.35 H) mit J~8 Hz ortho-Kopplung

UV/S (Äthanol, 96 %): 65:35 cis-trans-Gemisch λ_{max} = 325.5 nm (lgε = 4.10), 267 (4.09)

N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)

Unter Stickstoffspülung wurden 2.22 g (XVIII) (6.0 mmol) mit 1.5 g DPN (2 · 6.0 mmol) in 10 ml DMF versetzt. Nach 15 Min. Rühren wurde der Reaktionslösung 30 ml Wasser hinzugefügt. Das dabei ausfallende Produkt wurde isoliert, im Vakuum getrocknet und im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

Es ergaben sich 1.65 g gelbe Kristalle = 95 % d. Th. Die Verbindung ist aus Benzol-Cyclohexan-Gemischen umkristallisierbar.

Schmp.: 231 - 232°

$C_{18}H_{14}N_2O_2$ (239.3) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65
Gef. C 74.50 H 5.03 N 9.61

IR (KBr): 1691 (ν(C=O) stark und breit), 1325, 1290, 1046, 764 mit Schultern bei 780, 770 und 751; 703, 688 und 550/cm

Die Auswertung der NMR-Spektren erbrachte den Befund, daß das dargestellte Präparat ein cis-trans-Isomeren-Gemisch sein mußte. Durch Bestrahlungsversuche wurde dieses Ergebnis gesichert.

NMR ($CDCl_3$) (100 MHz): $N-CH_3$ der cis-Verb. s τ 6.58 (1.44 H), $N-CH_3$ der trans-Verb. s 6.52 (4.56 H), aromat. H m 2.2 - 2.7 (5.52 H), zur C=O-Gruppe periständige aromat. H m (quasi ein Duplett mit meta-Aufspaltung) 2.09 (2 H), sich gegenseitig behindernde aromat. H der cis-Verb. m (quasi ein Duplett mit meta-Aufspaltung) 1.79 (0.48 H)

UV/S (DMSO): λ_{max} = 432 nm (lgε = 4.46) u. 284 (3.89)

(XIX) ist sehr anfällig gegen Oxydation durch Luftsauerstoff. So läßt es sich z. B. nicht an einer Chloroform-Kieselgel-Säule chromatographisch reinigen. Das einzige, faßbare Oxydationsprodukt stellt das N-Methyl-phthalimid dar (durch IR-spektroskopischen Vergleich festgestellt).

Die Umsetzung zwischen (X) und Thiophthalsäure-anhydrid

In einem Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Stickstoffspülung wurde zu 24.4 g (X) (0.05 mol) eine Lösung von 7.5 g DPN (1.2 · 0.05 mol) in 10 ml DMF hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Min. zur Bildung des Ylids wurden 8.2 g Thiophthalsäure-anhydrid (0.05 mol) innerhalb von 15 Min. hinzugegeben. Nach 12 Std. wurden die Reaktionsprodukte durch Zugabe einer Lösung von 3.4 g Kalium-dihydrogen-phosphat in 25 ml Wasser ausgefällt. Der erhaltene Filterrückstand wurde durch Aufkochen in 250 ml Äthanol in einen löslichen (A) und einen unlöslichen Teil (B) aufgetrennt.

a) Gemisch von Mono- und Dithio-biphthalyl (XXI u. XX)

Der obige ungelöste Rückstand (B) wurde einer Hochvakuum-Sublimation unterworfen (220°). Nach Auswaschen des Sublimats mit etwas Chloroform ergaben sich 1.65 g eines gelben Produktes, das nach dem Massenspektrum zwei Verbindungen mit den Massen 296 und 280 enthielt. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses der Piks bei 296 und 280 war zu schließen, daß die Verbindung mit dem Mol.-Gew. 296 zu etwa 80 % vorlag. Die Elementaranalysenwerte, unter der Voraussetzung berechnet, daß es sich bei den beiden Verbindungen um das Mono- und das Dithio-biphthalyl (XXI u. XX) handelt, ergab für ein mehrfach aus DMSO umkristallisiertes Präparat einen Anteil von 95 % an der Dithio-Verbindung.

5:95-Monothio-Dithio-biphthalyl

Ber. C 65.03 H 2.73 S 21.13
Gef. C 65.29 H 2.81 S 21.37

Im IR-Spektrum ließen sich insbesondere die Banden bei 1780 und 997/cm dem Monothio-biphthalyl zuordnen. Für das Dithio-biphthalyl waren die Banden bei 1698, 1470, 1281, 1228, 914, 824, 759, 691 und 632/cm weniger charakteristisch, da auch das Spektrum des Monothio-biphthalyl ähnliche Bandenlagen aufweist.

b) N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (XXII)

Obige äthanolische Lösung (A) wurde eingedampft. Bei der Aufnahme des Rückstandes in etwas Chloroform blieb ein zähes, gelbes Produkt ungelöst zurück, das durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde nach Einengen an einer Säule von 100 g Kieselgel chromatographisch mit Chloroform als Fließmittel aufgetrennt. Die erste Zone enthielt ein Gemisch von Triphenyl-phosphinoxyd und Triphenyl-phosphinthion. Aus der nachfolgenden Zone konnten 1.15 g (XXII) isoliert werden.

Schmp.: 185 - 186°

$C_{17}H_{11}O_2NS$ (293.4) Ber. C 69.61 H 3.78 N 4.77 S 10.93
Gef. C 69.79 H 3.78 N 4.77 S 11.15

Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung wiesen die NMR-Spektren nur eine mindere Qualität auf. Durch die zusätzliche Aufnahme von NMR-Spektren im CAT-Verfahren konnten einige Details richtig erkannt werden.

NMR ($CDCl_3$) : N-CH_3 der trans-Verb. s τ 6.58 (~2.5 H),
(100 MHz) N-CH_3 der cis-Verb. s 6.30 (~0.5 H),
aromat. H m 1.6 - 2.7 (8 H), zwei in Wechselwirkung getretene aromat. H der cis-Verb., in etwa die Überlagerung zweier Dupletts 1.64, 1.71 u. 1.78 (~0.35 H)

Durch Tageslichteinwirkung (drei Tage) auf die obige Chloroform-Lösung konnte das cis-trans-Verhältnis von 17:83 zugunsten der cis-Verb. verschoben werden, die nunmehr zu 43 % vorlag.

NMR (d-DMSO) : N-CH_3 der trans-Verb. s τ 6.58 (~2.5 H),
(100 MHz) N-CH_3 der cis-Verb. s 6.29 (~0.5 H),
aromat. H m 1.6 - 2.6 (8 H), aromat. H, zwei Durletts der cis-Verb. 1.63, 1.70, 1.77 u. 1.84 (~0.35 H)

IR (KBr): 1717 (ν(C=O)-S), 1678 (ν(C=O)-N), 1565, 1468, 1300, 1021, 1029, 752, 766 u. 695/cm

UV/S (DMSO): λ_{max} = 419 nm (lgε = 4.44) und 284 (3.89)

Monothio-biphthalyl (XXI)

In einem Gefäß, mit Eis gekühlt und Stickstoffgas gespült, gab man 4.75 g (XI) (0.01 mol) und 1.5 g DPN (1.21 • 0.01 mol) in 10 ml DMF unter Rühren zusammen. Nachdem man 5 Min. zur Bildung des Ylids abgewartet hatte, fügte man 1.64 g Thiophthalsäureanhydrid (0.01 mol), gelöst in 10 ml DMF, innerhalb von 5 Min. hinzu. Nach 15 Min. isolierte man das Reaktionsprodukt durch Filtration.

Ausbeute: 1.77 g = 63 % d. Th.

Ein analysenreines Präparat erhielt man durch Umkristallisation aus DMSO.

Schmp.: > 350° , sublimiert stark ab 270° (hellgelbe Nadeln)

$C_{16}H_8O_3S$ (280.31) Ber. C 68.56 H 2.88 S 11.44
Gef. C 68.40 H 2.86 S 11.49

IR (KBr): 1785 (ν(C=O)-O), 1697 (ν(C=O)-S), 1471, 997, 950, 761 u. 682/cm

UV/S (DMSO): λ_{max} = 392 nm (lgε = 4.44), 378 (4.46), 260 (3.99), 297 (4.00)

N-Methylen-3,3-dimethyl-β-alanin-äthylester (XXII)

Man goß 197 g ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester (1.36 mol) und 110 g 38-proz. Formalin zusammen. Unter leichter Wärmetönung und Wasserabscheidung trat die Reaktion ein. Nach 5 Min. fügte man 1 l Benzol hinzu und entfernte das gebildete Wasser azeotrop in einem Wasserabscheider. Nach zweieinhalb Std. destillierte man zunächst das Benzol bei Normaldruck und dann das Produkt bei 72 - 73° und 14 Torr

über eine kleine Vigreux-Kolonne ab.

Ausbeute: 201 g = 94 % d. Th. (1.28 mol)

$C_8H_{15}NO_2$ (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91
Gef. C 61.03 H 9.76 N 8.95

Die zunächst leichtbewegliche Flüssigkeit ging alsbald in den viskosen Zustand über. Es ist anzunehmen, daß, ähnlich wie beim Formaldehyd, eine Teilpolymerisierung eintrat. Das charakteristische Strukturelement einer solchen Polymerisierung, das Diamino-methylen, ist im NMR-Spektrum an der Bande bei τ = 6.20 zu erkennen.

NMR ($CDCl_3$): CH_3-Ester t τ 8.74 (3 H) mit $J(CH_2-CH_3)$ 7 Hz, $C(CH_3)_2$ s 8.72 (6 H), CH_2-C=C s 7.23 (2 H), N-CH_2-N s 6.20 (1.65 H), CH_2-Ester q 5.25 (2 H), N=CH_2 verbreiterte Bande 2.56 (0.35 H)

IR (Film zw. KBr-Platten): Gesamteindruck: breite, unscharfe Banden; 2973 mit mehreren Schultern nach kleineren Wellenzahlen (ν(CH)), 1728 (ν(C=O) der Estercarbonyl-Gruppe), 1651 (ν(C=N) der Azomethin-Gruppe ?)

N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester)-methan-phosphonsäureäthylester (XXV)

Die 201 g (XXIV) aus der vorangegangenen Reaktion (1.28 mol) wurden im frischdestillierten Zustand mit 176.7 g Diäthylphosphit (1.28 mol) versetzt. Dabei trat Erwärmung auf 135° ein. Die Addition war mit dem Absinken der Reaktionstemperatur beendet.

$C_{12}H_{26}NO_5P$ (295.3) Ber. C 48.81 H 8.87 N 4.74 P 10.49
Gef. C 48.60 H 8.60 N 4.74 P 10.17

IR (Film): 3440 u. 3335 (ν(NH)), 2975 mit vielen Nebenbanden (ν(CH)), 1728 (ν(C=O)-Ester), 1235, 1052 u. 966/cm

NMR ($CDCl_3$): $C(CH_3)_2$ s τ 8.83 (6 H), CH_3-Carbonsäure-äthylester t 8.73 (3 H) mit $J(CH_2-CH_3)$ 7 Hz, CH_3-Phosphonsäure-äthylester t 8.66 (6 H), $-CH_2-C=O$ s 7.58 (2 H), $N-CH_2-P$ d 7.03 (2 H) mit $J(CH_2-P=O)$ 15.5 Hz, m 5.55 bis 6.05, darin vermutlich $(C=O)-O-CH_2$ q 5.86 (2 H) und $(P=O)-O-CH_2$, quasi ein Quintett um 5.78 (4 H)

Ylid-Salz von 5.5-Dimethylpyrrolidin-3-on-2-yl-phosphonsäurediäthylester (XXVI)

100 g 20-proz. Natriumhydrid-Dispersion in Weißöl (0.83 mol) wurden unter Stickstoffgas mit 300 ml trockenem Cyclohexan aufgeschlemmt. Nach Absetzen des Natriumhydrids (etwa 12 Std.) wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Nun wurden 100 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), das vorher durch Stehen über Natriumhydrid und nachfolgender Destillation des Überstandes gereinigt worden war, hinzugefügt. Bei Eiskühlung und unter Rühren tropfte man nun 120 g (XXV) (118 g = 0.4 mol) in dem Maße zu, wie es das Schäumen des Reaktionsgemisches erlaubte (am Anfang nicht zu schnell, da erst bei einem Drittel der zugetropften Menge starke Schaumbildung eintrat). Nach etwa 6 Std. befand sich die gesamte Menge des Phosphonesters (XXV) im Reaktionsgefäß. Man ließ nun das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisbad ruhen, füllte dann zu etwas weniger als 500 ml mit HMPT auf und rührte weitere 24 Std., bis sich alles Natriumhydrid umgesetzt hatte. Nach Überführung der Reaktionslösung in ein Meßgefäß wurde die Menge auf genau 500 ml eingestellt. Diese Lösung wurde in den folgenden Reaktionen eingesetzt.

2-Benzyliden-5.5-dimethyl-pyrrolidin-3-on (XXVII)

In einem Gefäß, mit Eis gekühlt und Stickstoffgas gespült, tropfte man zu 50 ml der vorstehenden Ylid-Lösung (0.04 mol) 4.25 g Benzaldehyd (0.04 mol) innerhalb von 10 Min. hinzu. Nach weiteren 10 Min. isolierte man das Reaktionsprodukt durch Hinzufügen von 200 ml Eiswasser.

Ausbeute: 5.25 g = 65 % d. Th.

Schmp.: 111 - 112° (hellgelbe Kristalle aus Cyclohexan)
In Gegenwart von Luftsauerstoff und Licht verfärbt sich (XXVII) bläulich.

$C_{13}H_{15}NO$ (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.48 H 7.47 N 7.07

IR (KBr): 3357 (ν(NH)), 1729 (ν(C=O)), 1620 (ν(C=C)), 1451, 1413, 1407, 1279, 1223, 1198, 811, 753 u. 694/cm

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 s τ 8.62 (6 H), CH_2-C=O s 7.52 (2 H), C=CH s 3.85 (1 H), aromat. H m 2.5 - 2.75 (5 H),

NMR (d-DMSO) (100 MHz): 2 CH_3 s τ 8.68 (6 H), CH_2-C=O s 7.58 (2 H), C=CH s 4.30 (1 H), NH s 3.13 (1 H), aromat. H m 2.5 - 3.0 (5 H)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 372 nm (lg ε = 4.13) u. 238 (4.07)

5.5.5'5'-Tetramethyl-$\Delta^{2.3'}$-bipyrrolidin-3.2'-dion (XXVIII)

Bei dem Versuch, N-Methylsuccinimid mit dem Ylid-Salz (XXVI) umzusetzen, konnte das entsprechende Reaktionsprodukt, das 5.5-Dimethyl-N'-methyl-$\Delta^{2.2'}$-bipyrrolidin-3.5'-dion, nicht isoliert werden (0.04 mol-Ansatz, Art der Ausführung wie in

der vorstehenden Versuchsbeschreibung: 50 ml der Ylid-Lösung + 4.52 g N-Methylsuccinimid, 1 Std. Reaktionszeit, Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Hinzufügen von verdünnter Phosphorsäure bis zum Neutralisierungspunkt). Als einziges Produkt fiel in Mengen von 50 mg ein gelbliches Kristallisat an, dem aufgrund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten die Struktur von (XXVIII) zukam.

Schmp.: 179 - 180°

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60
Gef. C 64.84 H 8.45 N 12.52

IR (KBr): 3294 u. 3165 (ν(NH)), 1737 (ν(C=O)), 1655 (ν(C=O)-Amid), 1355, 1309, 1227, 1211 u. 1188/cm

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3 s τ 8.72 (6 H), 2 CH_3 s 8.62 (6 H), CH_2-C=C s 7.54 (2 H), CH_2-C=O s 7.08 (2 H)

UV/S (Äthanol, 96 %): λ_{max} = 371 nm ($lg\varepsilon$ = 3.98), 297 (3.84) u. 265 (2.77)

6.3 NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen

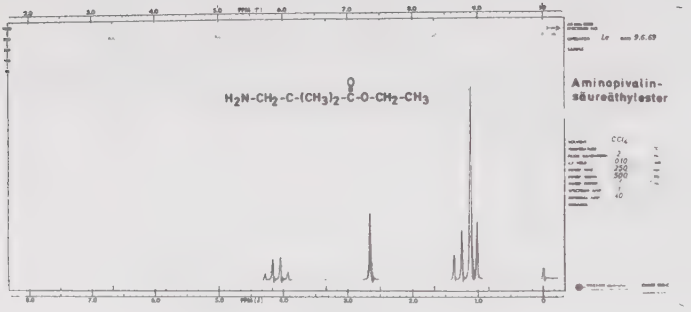


Abb. 17: NMR-Spektrum von Aminopivalinsäureäthylester (I)

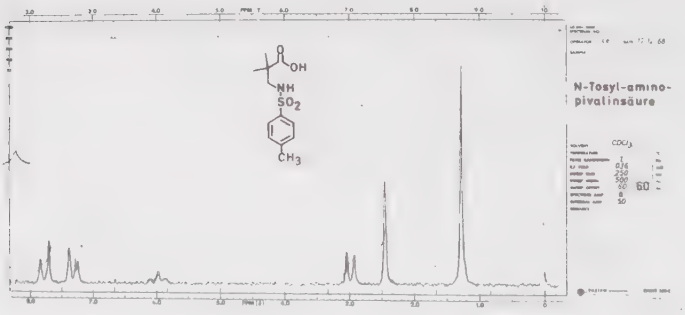


Abb. 18: NMR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäure (II)

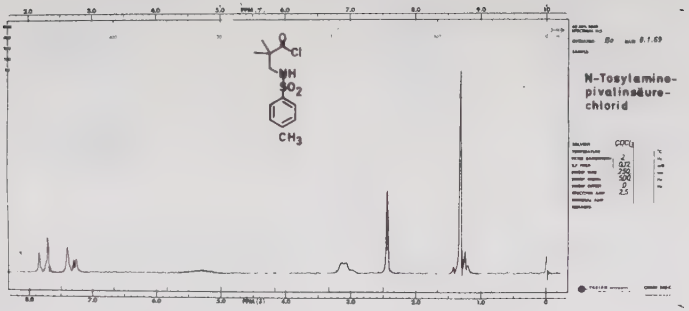


Abb. 19: NMR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäurechlorid (III)

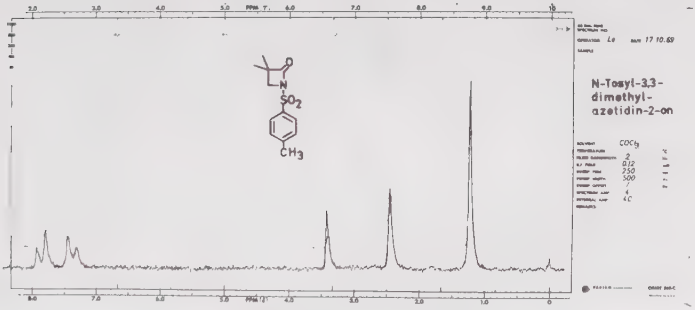


Abb. 20: NMR-Spektrum von N-Tosyl-3,3-dimethyl-azetinon (IV)

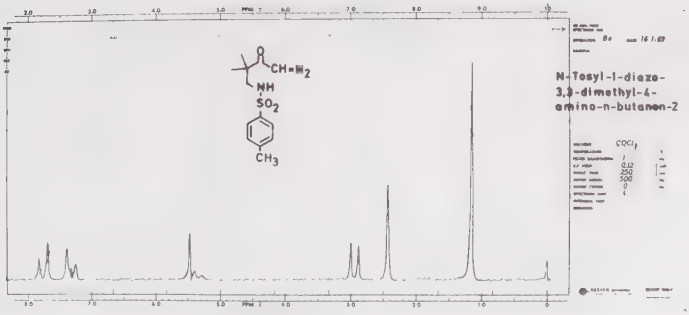


Abb. 21: NMR-Spektrum von N-Tosyl-1-diazo-3,3-dimethyl-4-amino-n-butan-2-on (V)

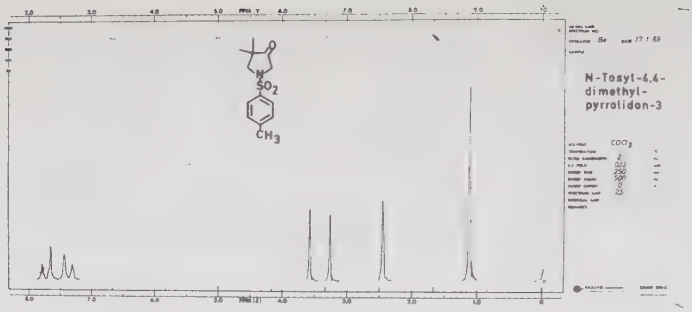


Abb. 22: NMR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3 (VI)

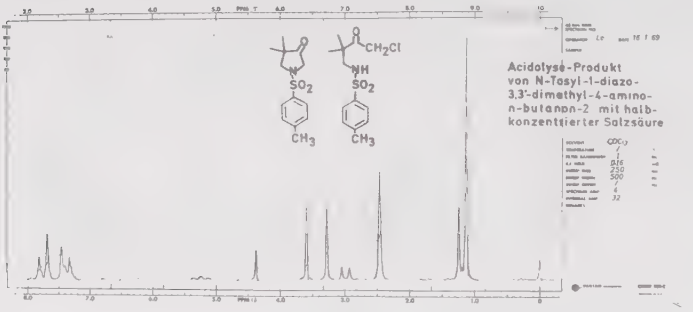


Abb. 23: NMR-Spektrum vom Acidolyse-Produkt von (V) mit halbkonzentrierter Salzsäure

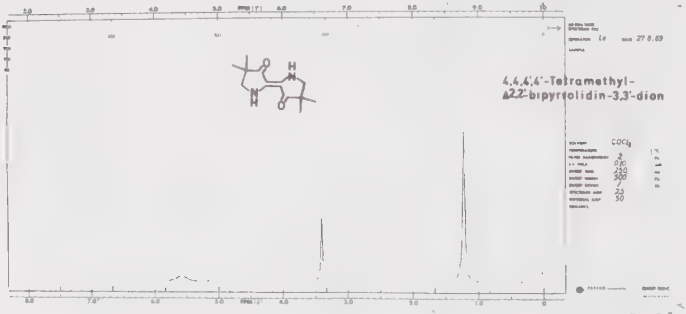


Abb. 24: NMR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)

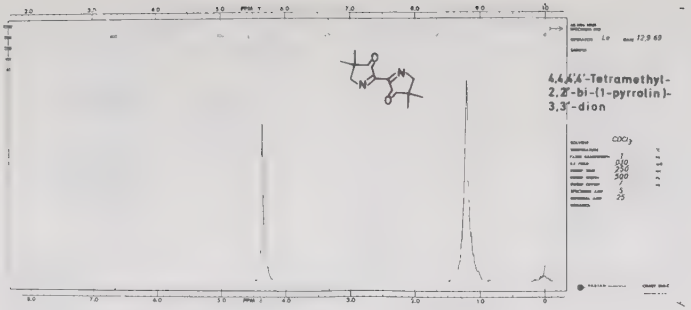


Abb. 25: NMR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion (VIII)

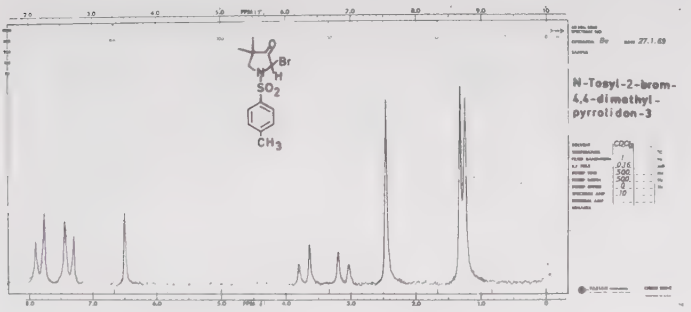


Abb. 26: NMR-Spektrum von N-Tosyl-2-brom-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3

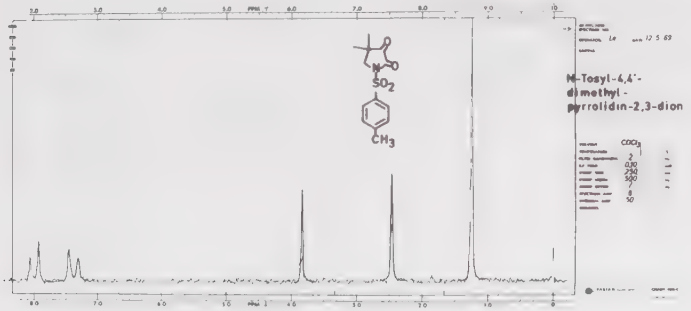


Abb. 27: NMR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-2,3-dion

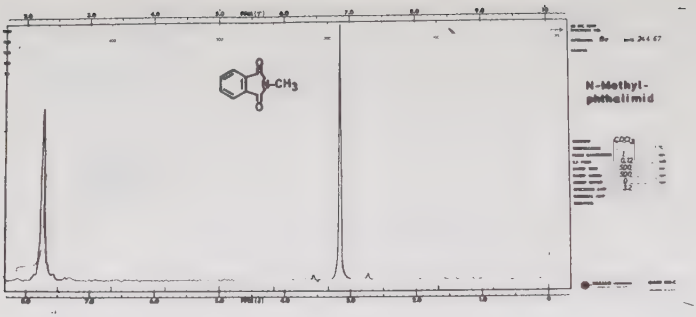


Abb. 28: NMR-Spektrum von N-Methyl-phthalimid (IX)

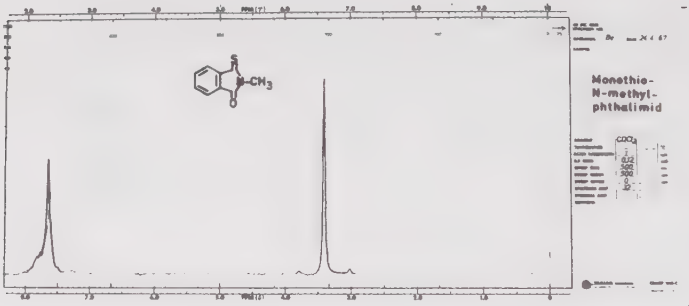


Abb. 29: NMR-Spektrum von Monothio-N-methyl-phthalimid

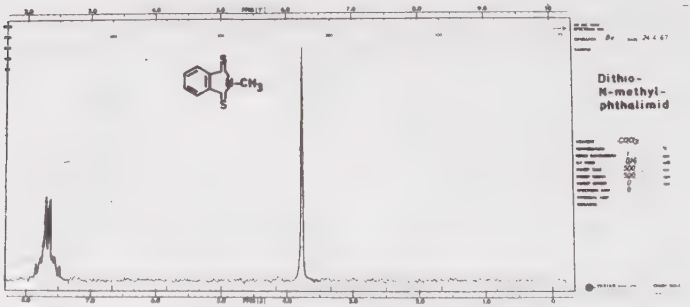


Abb. 30: NMR-Spektrum von Dithio-N-methyl-phthalimid

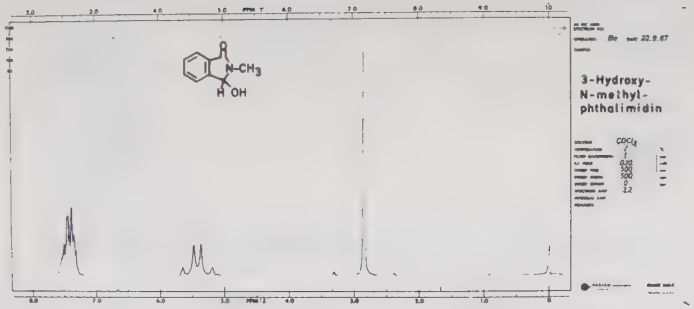


Abb. 31: NMR-Spektrum von 3-Hydroxy-N-methyl-phthalimidin

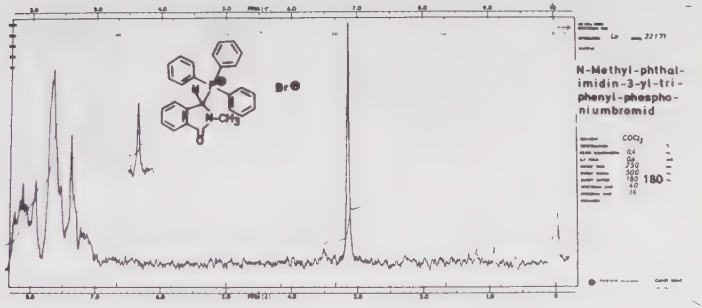


Abb. 32: NMR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yl-triphenyl-phosphonium-bromid (X)

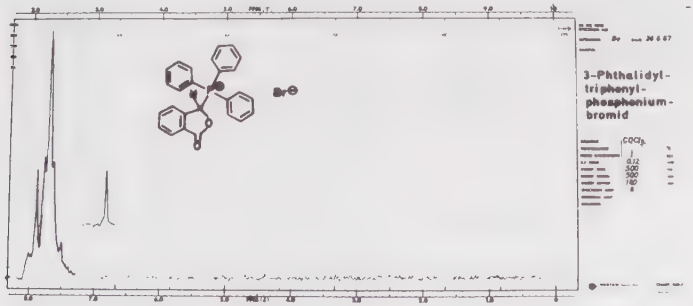


Abb. 33: NMR-Spektrum von 3-Phthalidyl-triphenyl-phosphonium-bromid (XI)

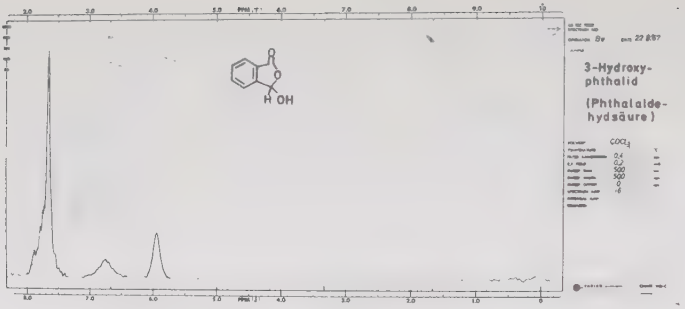


Abb. 34: NMR-Spektrum von 3-Hydroxy-phthalid (Phthalaldehydsäure)

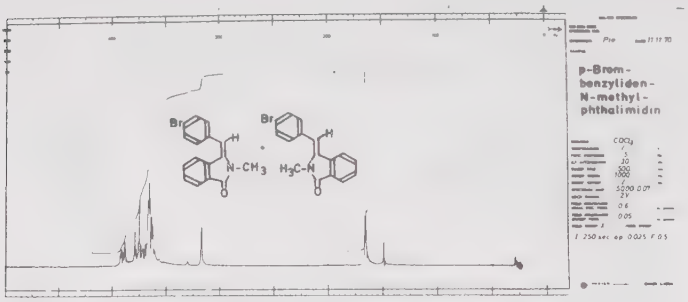


Abb. 35: NMR-Spektrum von p-Brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XII)

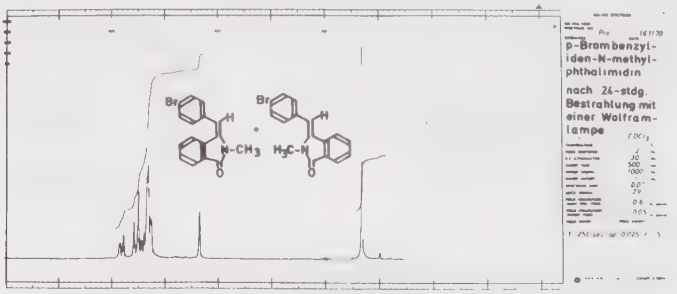


Abb. 36: NMR-Spektrum von (XII) nach 24-stdg. Bestrahlen mit einer Wolframlampe

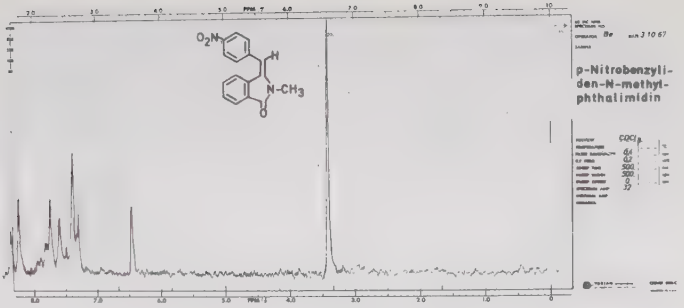


Abb. 37: NMR-Spektrum von p-Nitrobenzyliden-N-methyl-phthalimidin

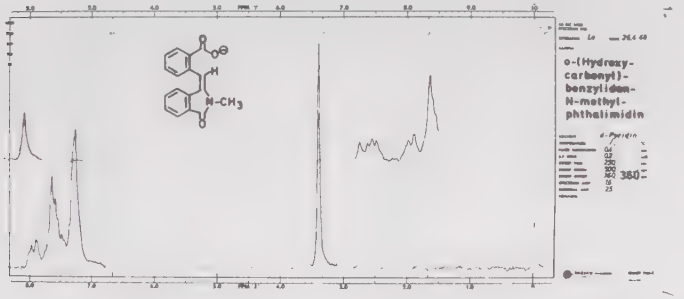


Abb. 38: NMR-Spektrum von o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII)

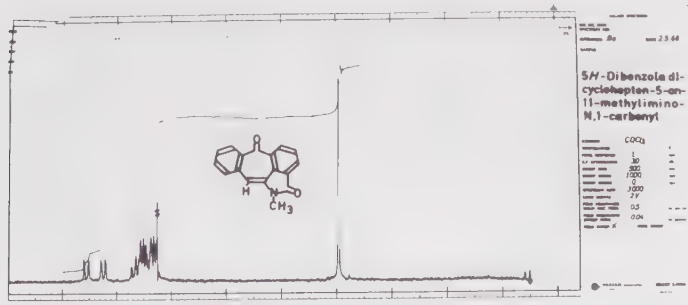


Abb. 39: NMR-Spektrum N-Methyl-4,11-dihydro-benzo(5,6) cyclohept(1,2,3-c,d)-isoindol-4,11-dion (XIV)

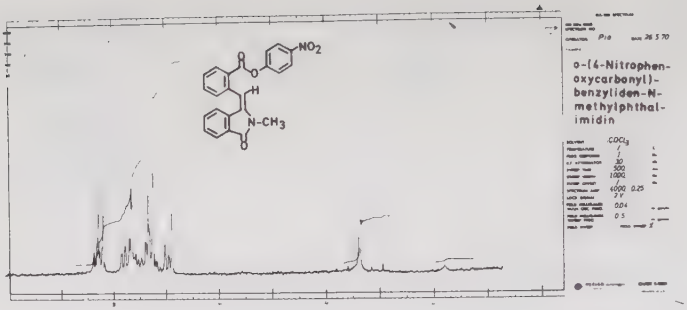


Abb. 40: NMR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XV)

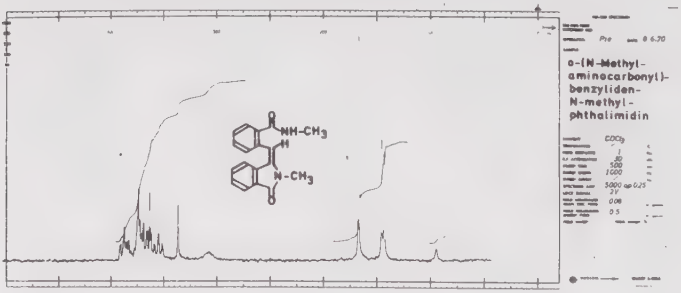


Abb. 41: NMR-Spektrum von o-(N-Methylaminocarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVI)

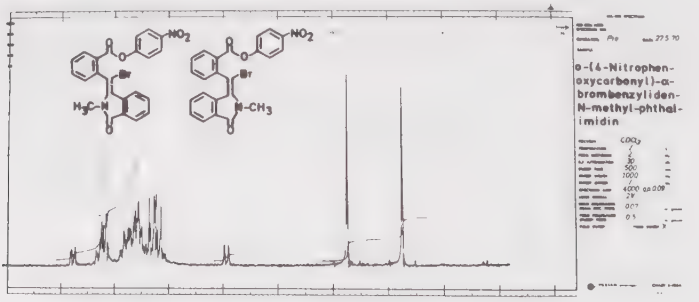


Abb. 42: NMR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-α-brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVII)

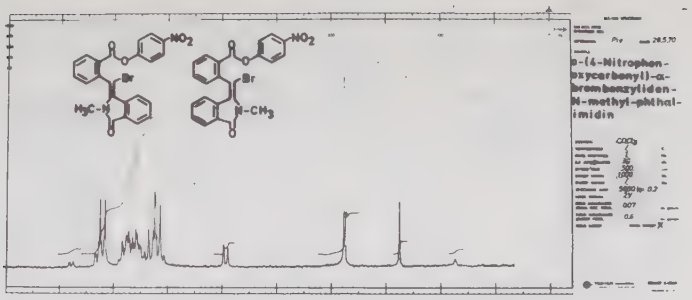


Abb. 43: NMR-Spektrum von (XVII) nach Bestrahlung

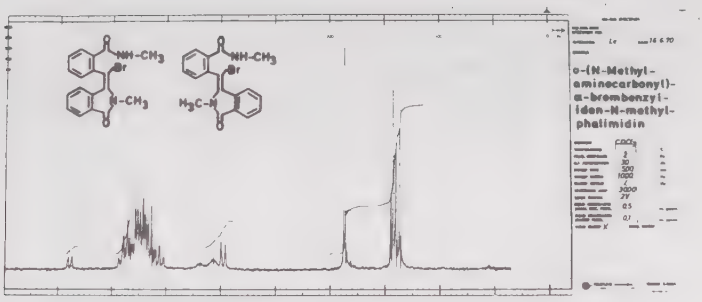


Abb. 44: NMR-Spektrum von o-(Methylaminocarbonyl)-α-brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVIII)

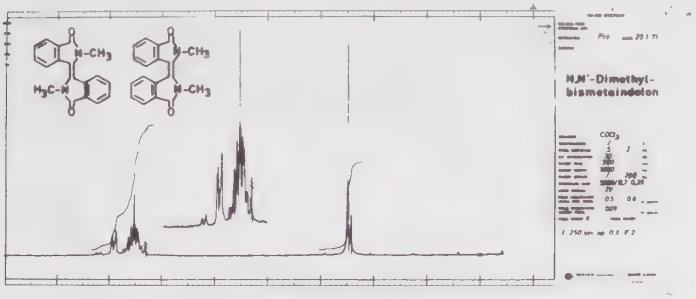


Abb. 45: NMR-Spektrum von N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)

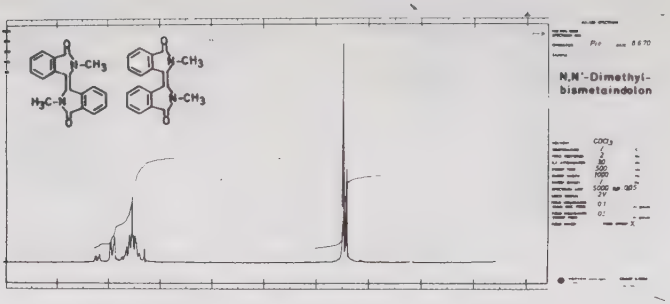


Abb. 46: NMR-Spektrum von (XIX) nach Bestrahlung

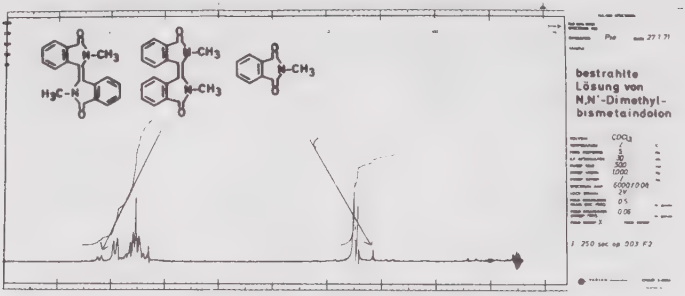


Abb. 47: NMR-Spektrum von (XIX) nach Einwirkung von Luftsauerstoff

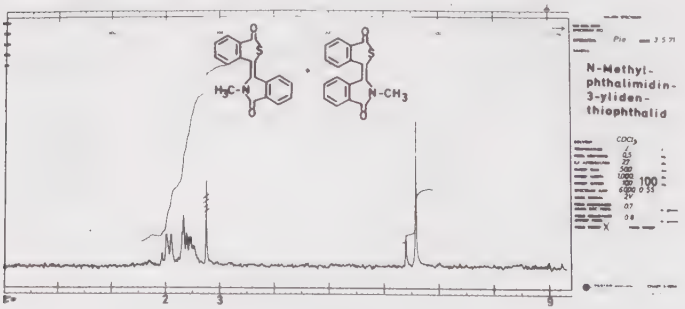


Abb. 48: NMR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (XXII)

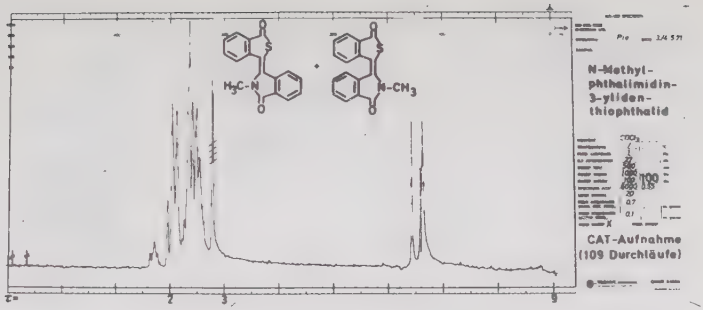


Abb. 49: NMR-Spektrum von (XXII), im CAT-Verfahren aufgenommen

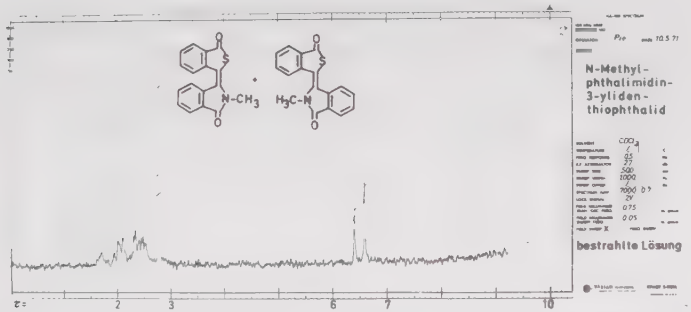


Abb. 50: NMR-Spektrum von (XXII) nach Bestrahlung

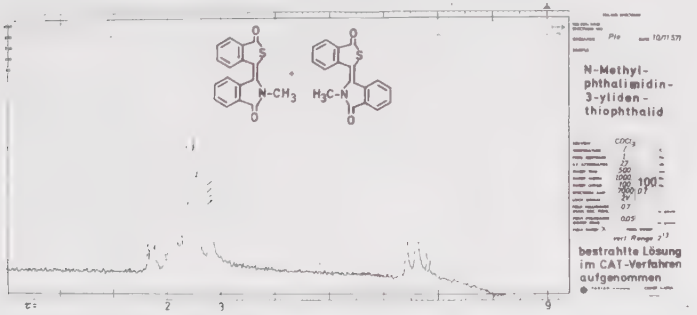


Abb. 51: NMR-Spektrum von (XXII), bestrahlte Lösung im CAT-Verfahren aufgenommen

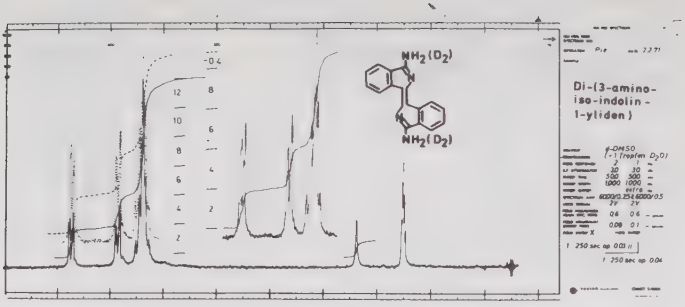


Abb. 52: NMR-Spektrum von Di-(3-amino-isoindolin-1-yliden), punktiertes Spektrum nach H/D-Austausch, (14g)

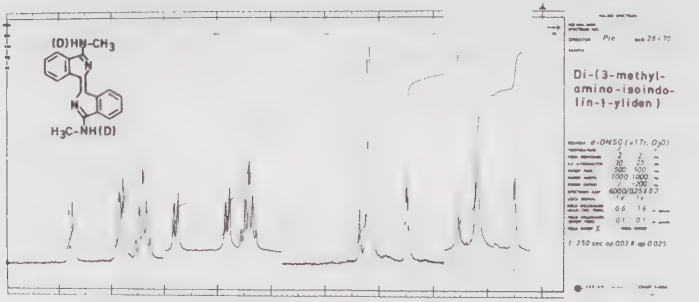


Abb. 53: NMR-Spektrum von Di-(3-methyl-amino-isoindolin-1-yliden (14h), Nebenspektrum nach H/D-Austausch

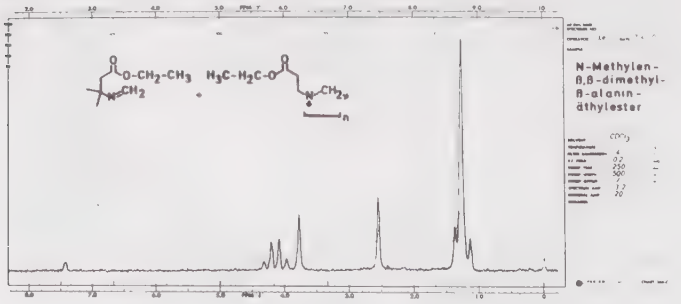


Abb. 54: NMR-Spektrum von N-Methylen-ß,ß-dimethyl-ß-alanin-äthylester (XXIV)

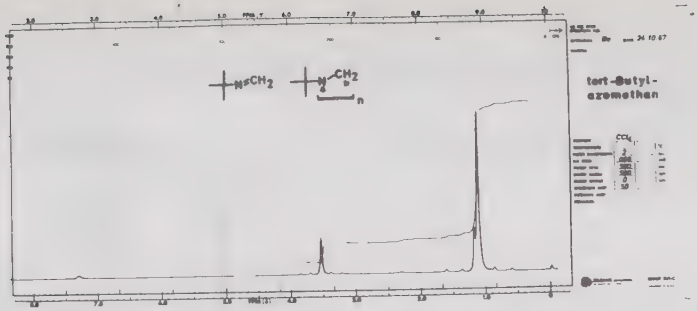


Abb. 55: NMR-Spektrum von tert-Butyl-azomethan

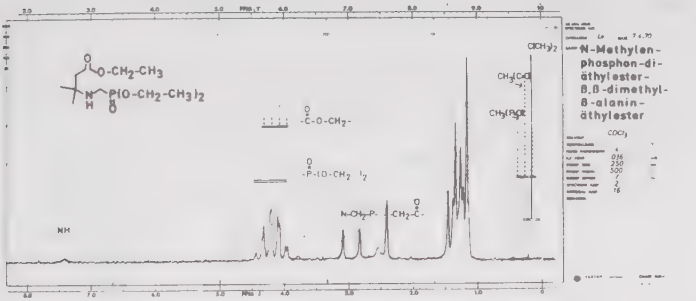


Abb. 56: NMR-Spektrum von N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthyl-ester)-methan-phosphonsäureäthylester (XXV)

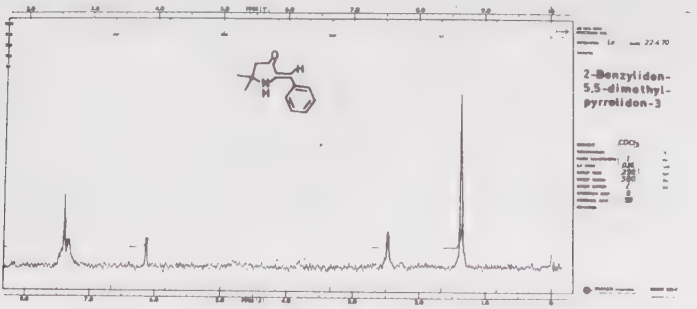


Abb. 57: NMR-Spektrum von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidin-3-on (XXVII)

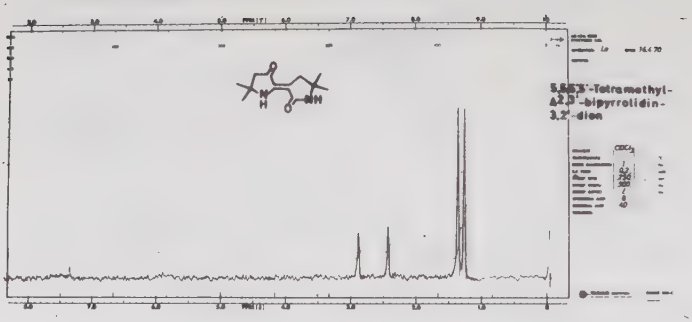


Abb. 58: NMR-Spektrum von 5,5,5′,5′-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2′-dion (XXVIII)

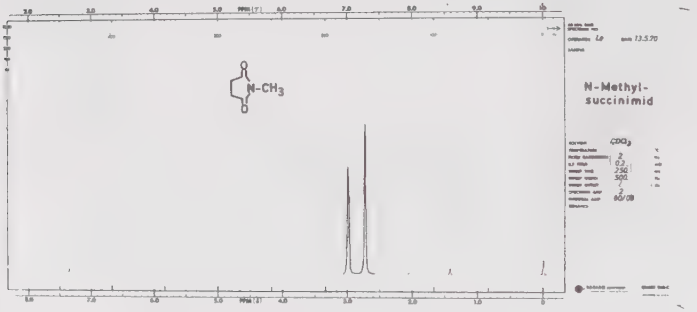


Abb. 59: NMR-Spektrum von N-Methyl-succinimid

6.4 IR-Spektren der dargestellten Verbindungen

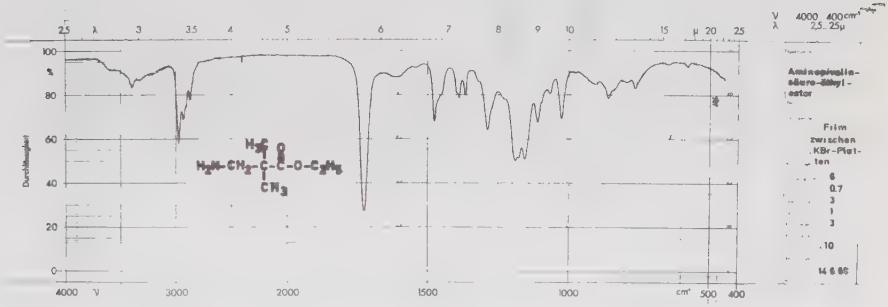


Abb. 60: IR-Spektrum von Aminopivalinsäureäthylester (I)

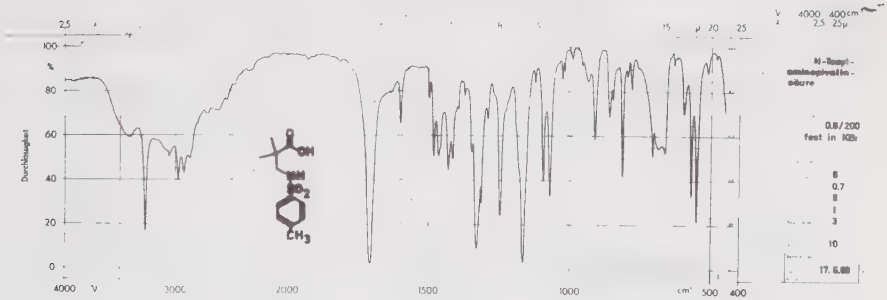


Abb. 61: IR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäure (II)

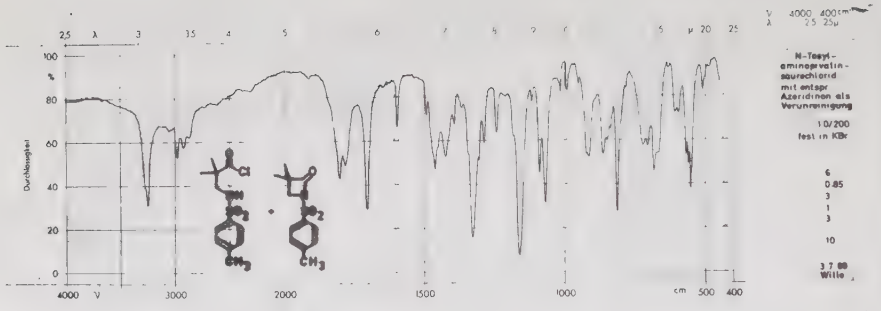


Abb. 62: IR-Spektrum von N-Tosyl-aminopivalinsäurechlorid (III) mit einer Verunreinigung von (IV)

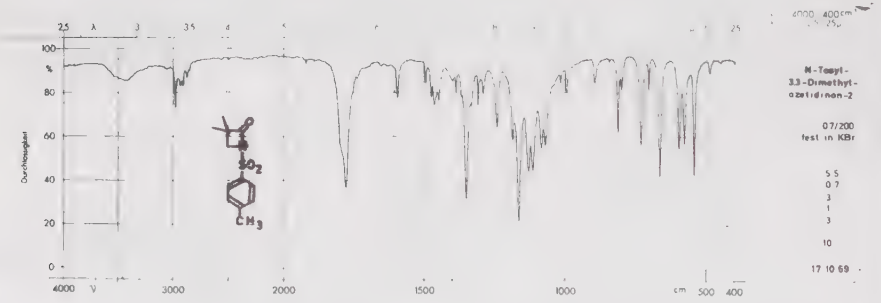


Abb. 63: IR-Spektrum von N-Tosyl-3,3-dimethyl-azetinon (IV)

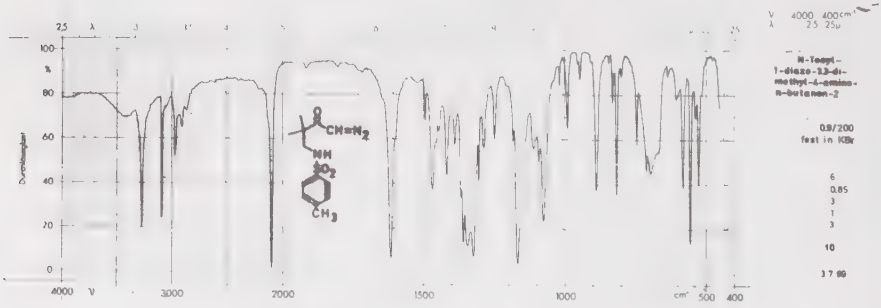


Abb. 64: IR-Spektrum von N-Tosyl-1-diazo-3,3-dimethyl-4-amino-n-butanon-2 (V)

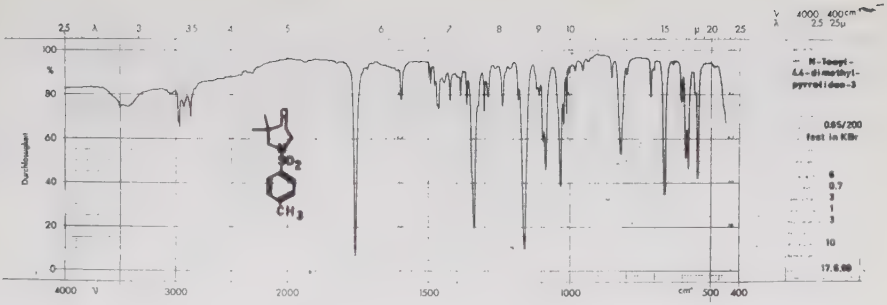


Abb. 65: IR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3 (VI)

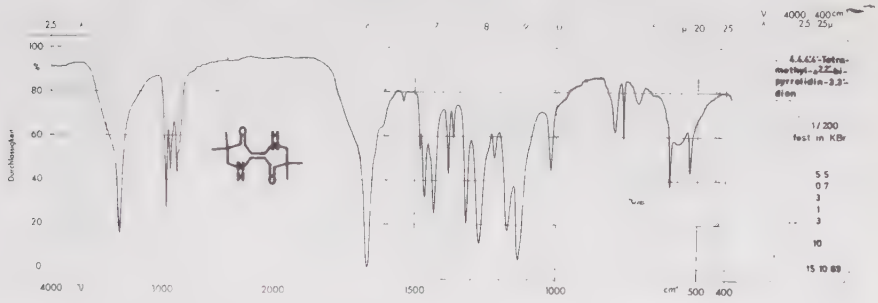


Abb. 66: IR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII)

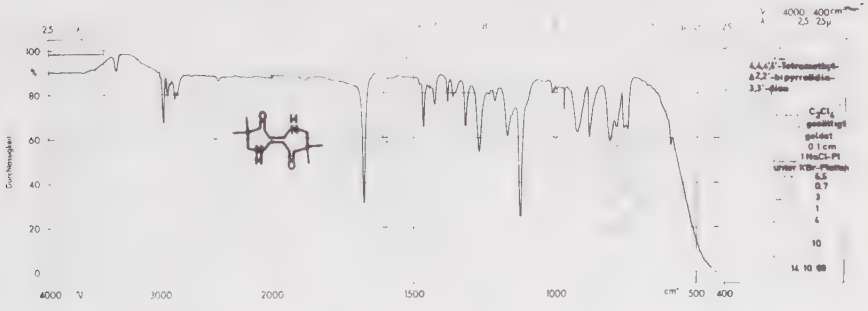


Abb. 67: IR-Spektrum von (VII), gelöst in C_2Cl_4

Abb. 68: IR-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion (VIII)

Abb. 69: IR-Spektrum von (VIII), gelöst in C_2Cl_4

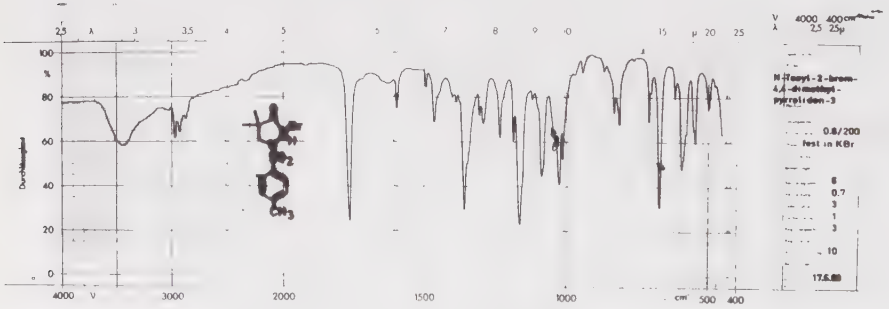


Abb. 70: IR-Spektrum von N-Tosyl-2-brom-4,4-dimethyl-pyrrolidon-3

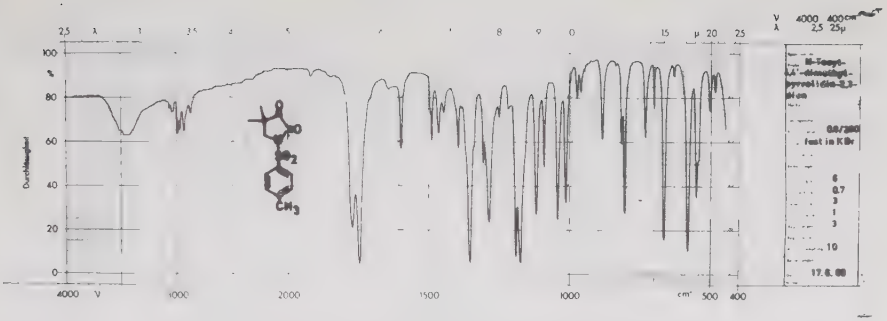


Abb. 71: IR-Spektrum von N-Tosyl-4,4-dimethyl-pyrrolidin-2,3-dion

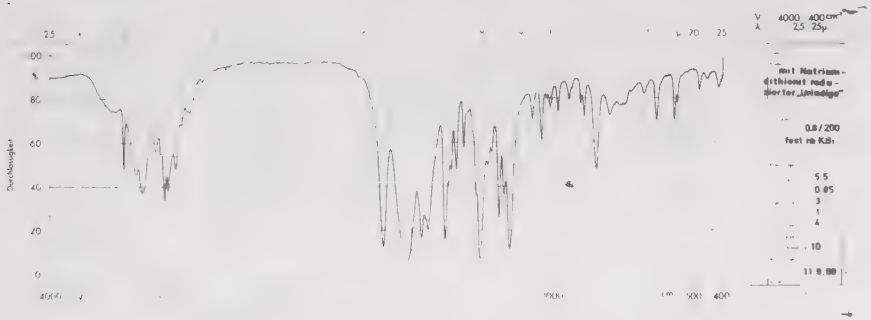


Abb. 72: IR-Spektrum von Verbindung (R) (mit Natriumdithionit reduziertes (VII))

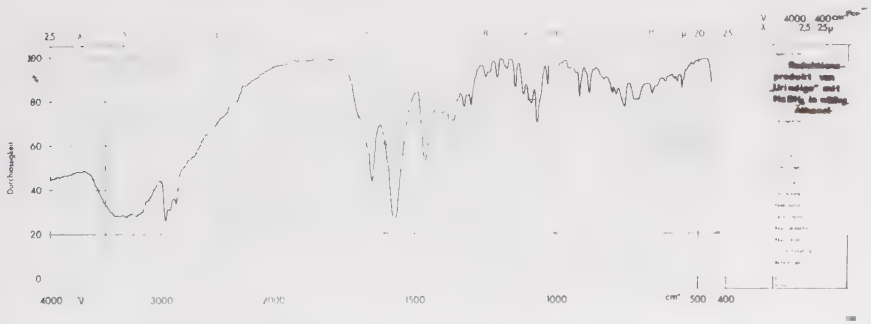


Abb. 73: IR-Spektrum des $NaBH_4$-Reduktionsproduktes von (VII)

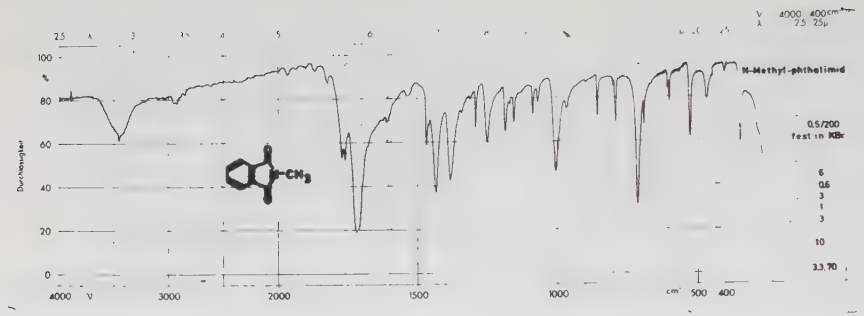


Abb. 74: IR-Spektrum von N-Methyl-phthalimid (IX)

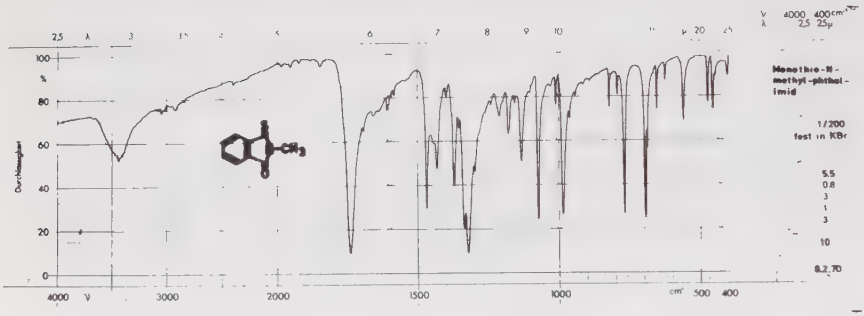


Abb. 75: IR-Spektrum von Monothio-N-methyl-phthalimid

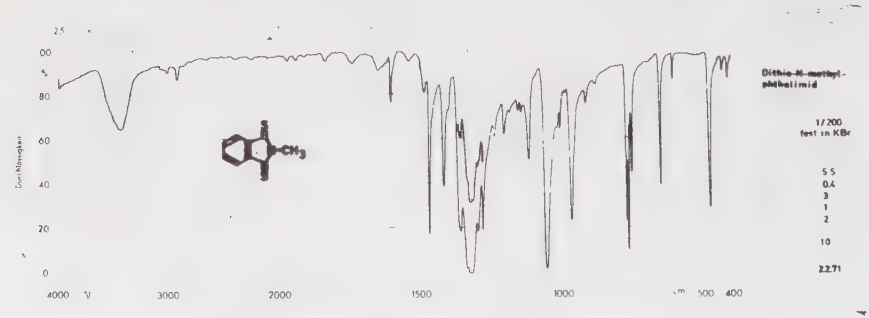


Abb. 76: IR-Spektrum von Dithio-N-methyl-phthalimid

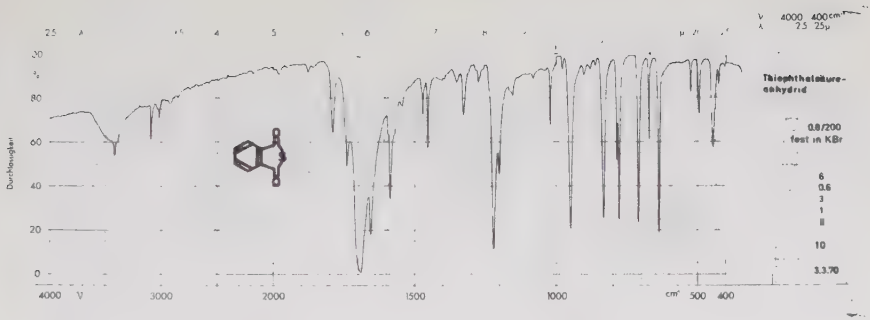


Abb. 77: IR-Spektrum von Monothiophthalsäureanhydrid

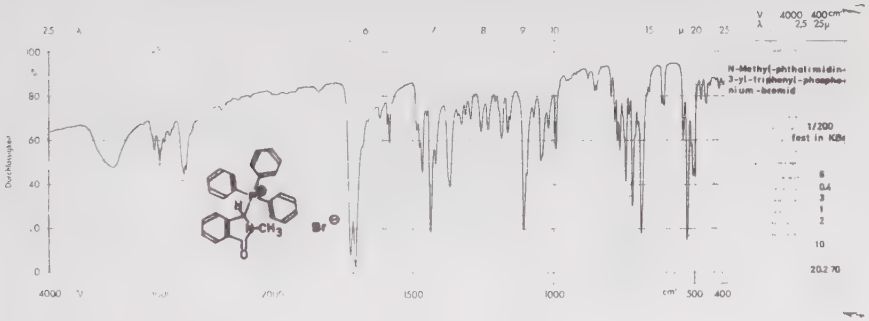


Abb. 78: IR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yl-triphenyl-phosphonium-bromid (X)

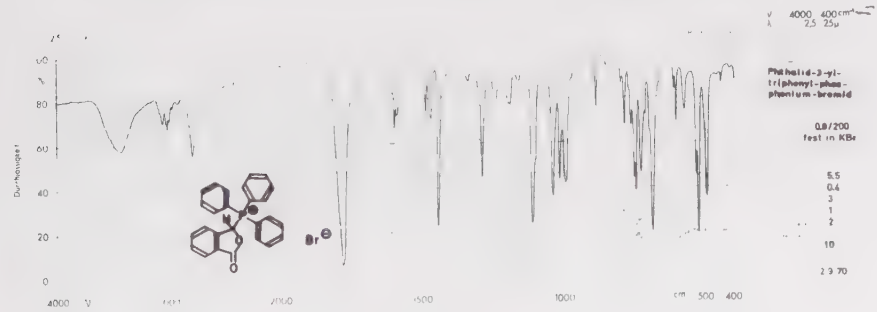


Abb. 79: IR-Spektrum von Phthalidyl-triphenyl-phosphonium-bromid (XI)

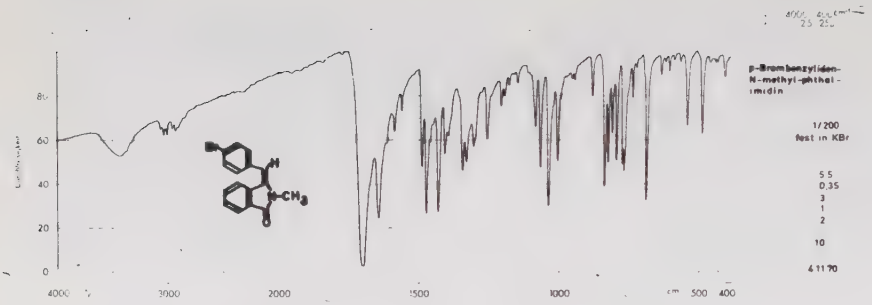


Abb. 80: IR-Spektrum von p-Brombenzyliden-N-methyl-phthalimidin (XII)

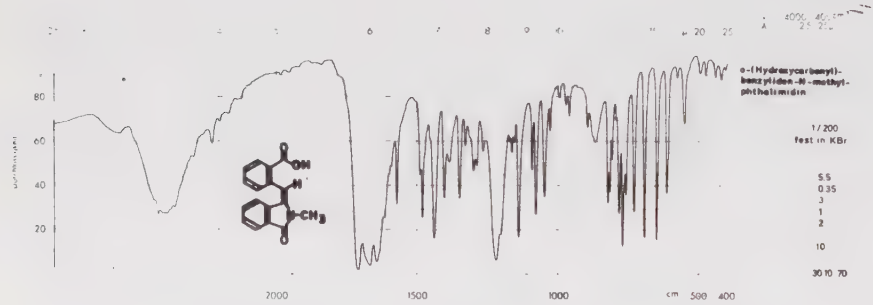


Abb. 81: IR-Spektrum von o-(Hydroxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XIII)

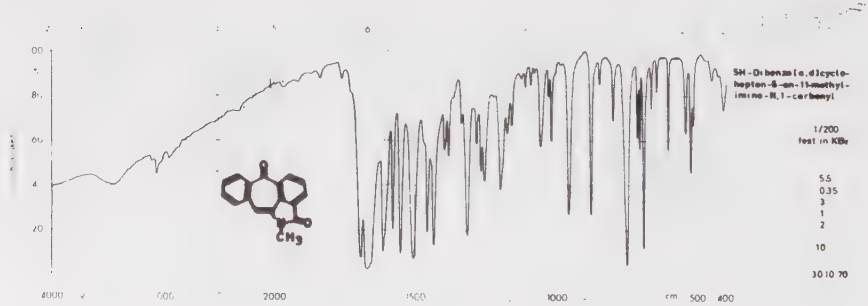


Abb. 82: IR-Spektrum von N-Methyl-4,11-dihydro-benzo(5,6)cyclo-hept(1,2,3-c,d)-isoindol-4,11-dion (XIV)

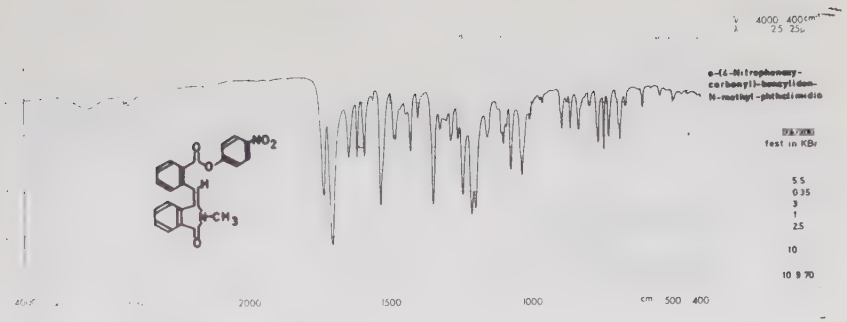


Abb. 83: IR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XV)

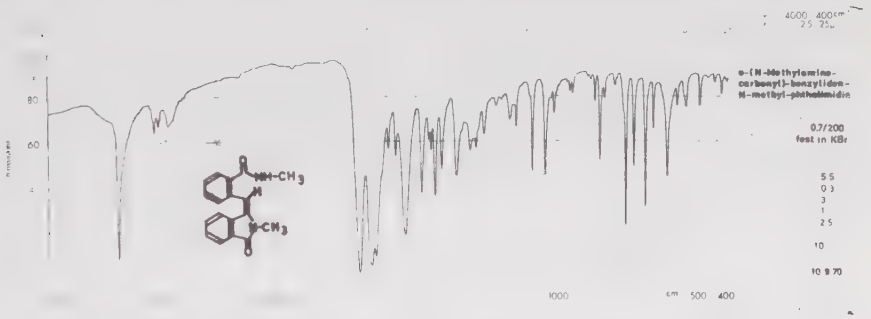


Abb. 84: IR-Spektrum von o-(N-Methylaminocarbonyl)-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVI)

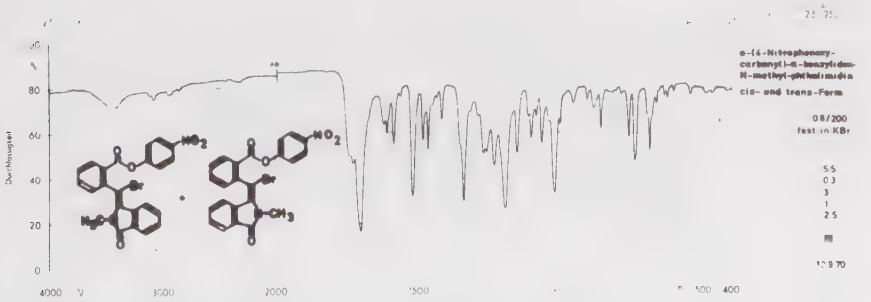


Abb. 85: IR-Spektrum von o-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-α-brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVII)

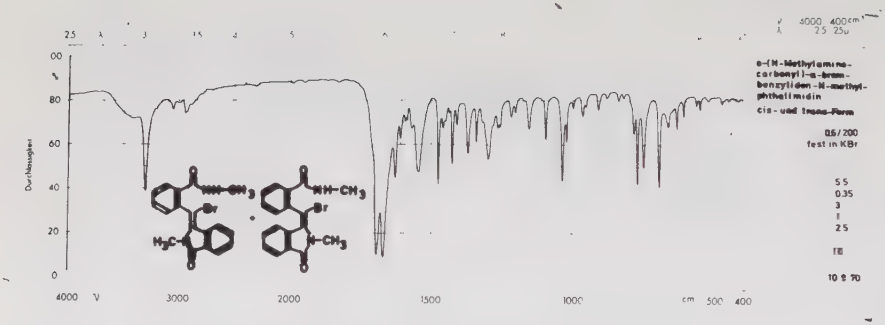


Abb. 86: IR-Spektrum von o-(Methylaminocarbonyl)-α-brom-benzyliden-N-methyl-phthalimidin (XVIII)

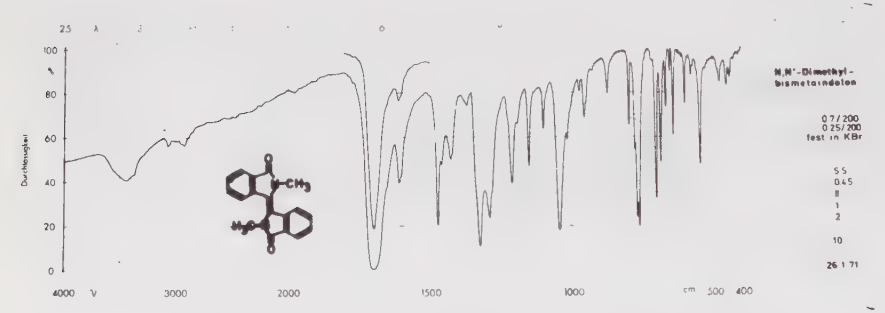


Abb. 87: IR-Spektrum von N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (XIX)

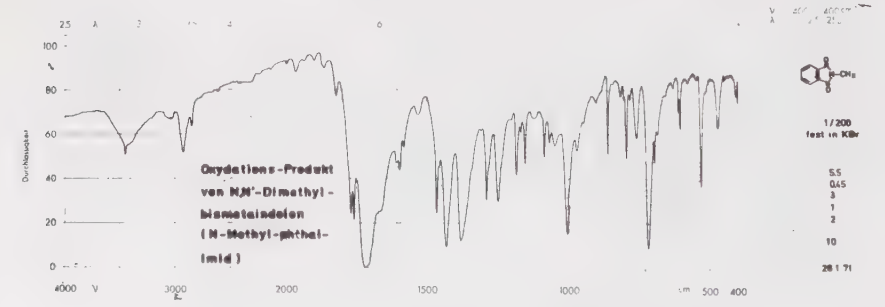


Abb. 88: IR-Spektrum vom (XIX)-Luftoxydationsprodukt (-N-Methyl-phthalimid, s. Abb. 74)

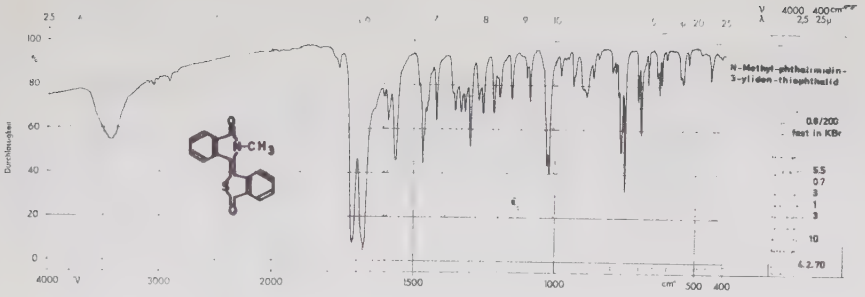


Abb. 89: IR-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin3-yliden-thiophthalid (XXII)

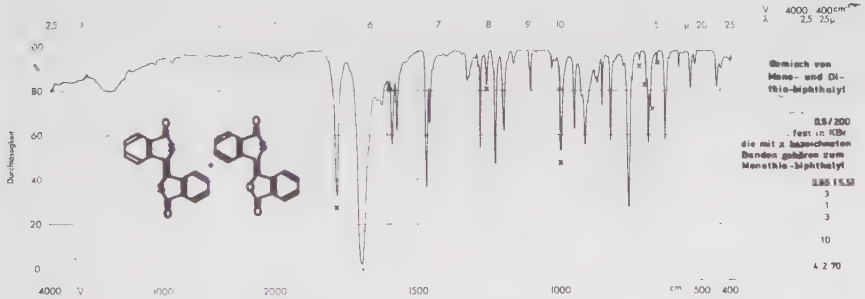


Abb. 90: IR-Spektrum des Gemisches von Mono- und Dithio-biphthalyl (XI) und (X)

Abb. 91: IR-Spektrum Monothio-biphthalyl (XXI)

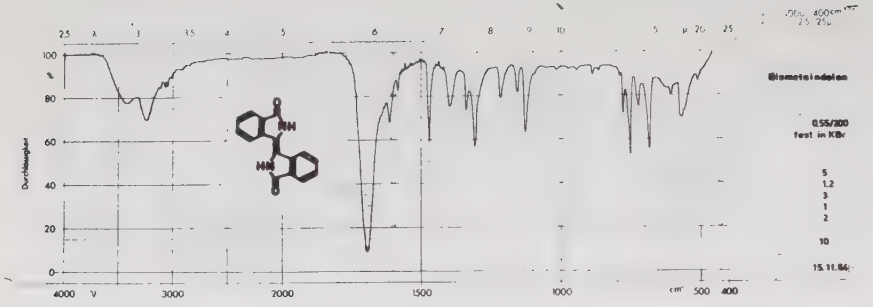


Abb. 92: IR-Spektrum von Bismetaindolon (14a)

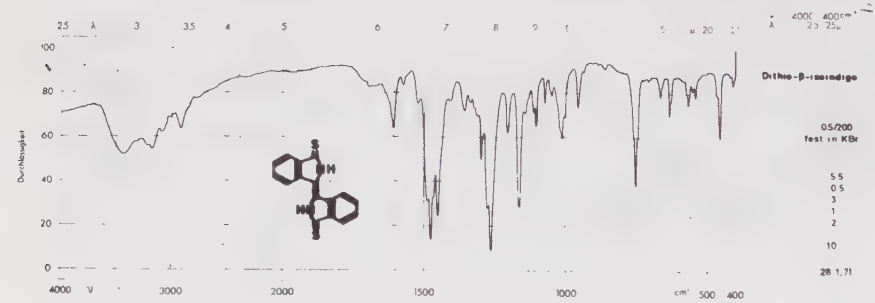


Abb. 93: IR-Spektrum von Dithio-ß-isoindigo (14m)

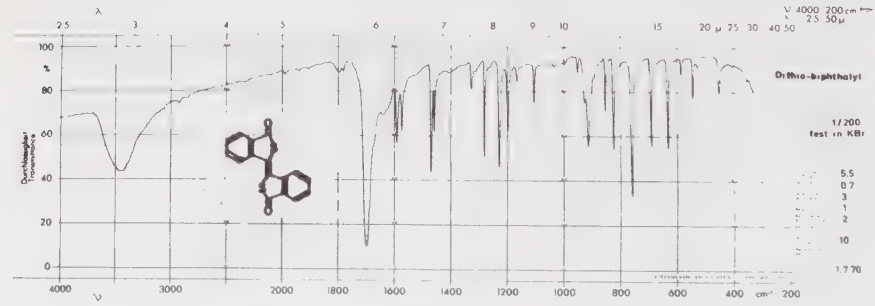


Abb. 94: IR-Spektrum von Dithio-biphthalyl (14d)

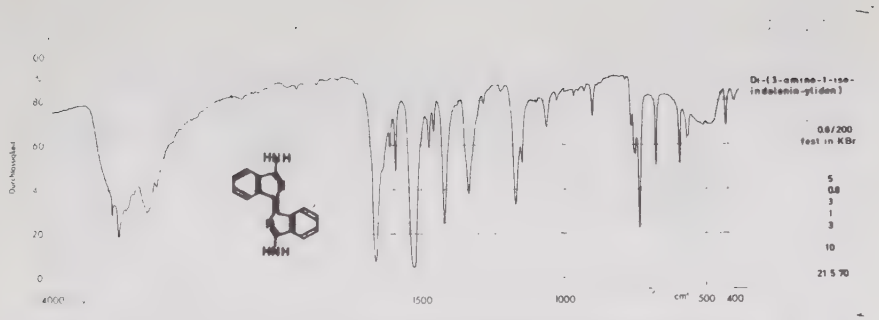


Abb. 95: IR-Spektrum von Di-(3-amino-1-isoindolenin-yliden) (14g)

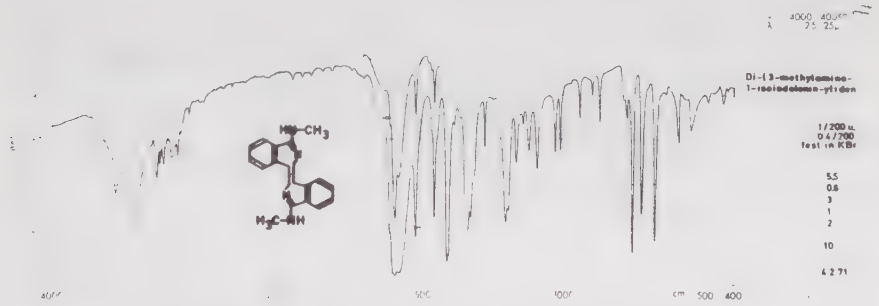


Abb. 96: IR-Spektrum von Di-(3-methylamino-1-isoindolenin-yliden) (14h)

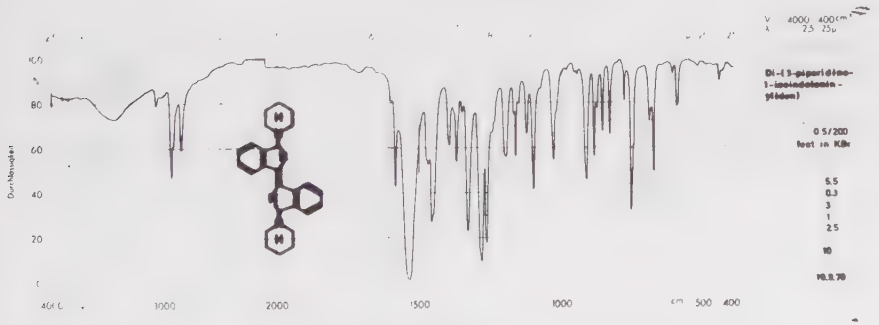


Abb. 97: IR-Spektrum von Di-(3-piperidino-1-isoindolenin-yliden) (14k)

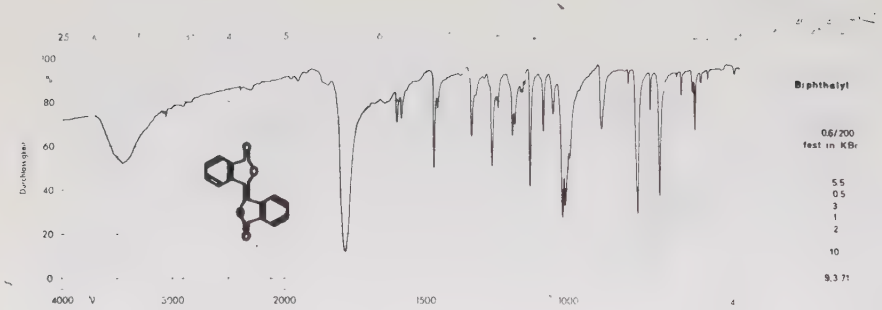


Abb. 98: IR-Spektrum von Biphthalyl (14f)

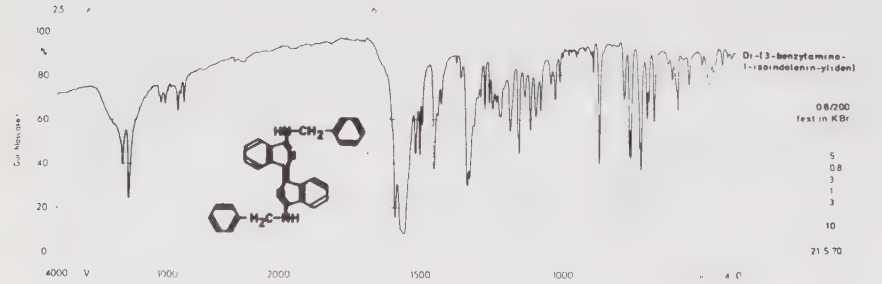


Abb. 99: IR-Spektrum von Di-(3-benzylamino-1-isoindolenin-yliden) (14i)

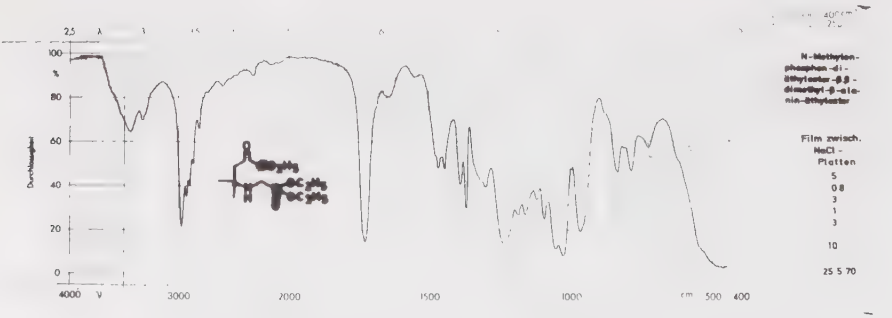


Abb. 100: IR-Spektrum von N-Methylen-ß,ß-dimethyl-ß-alanin-äthylester (XXIV)

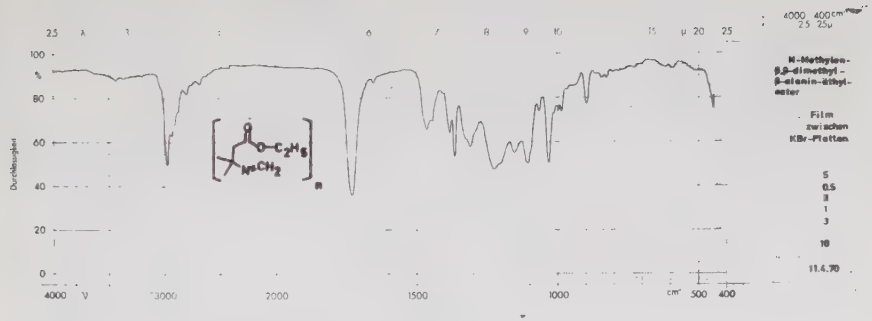


Abb. 101: IR-Spektrum von N-(ß,ß-Dimethyl-ß-alanin-äthylester)-methan-phosphonsäureäthylester (XXV)

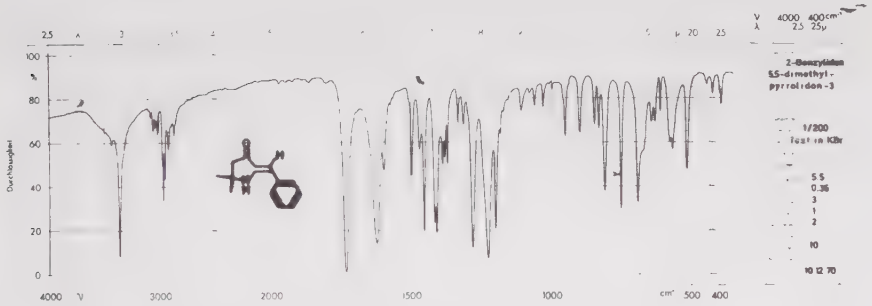


Abb. 102: IR-Spektrum von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidon-3 (XXVII)

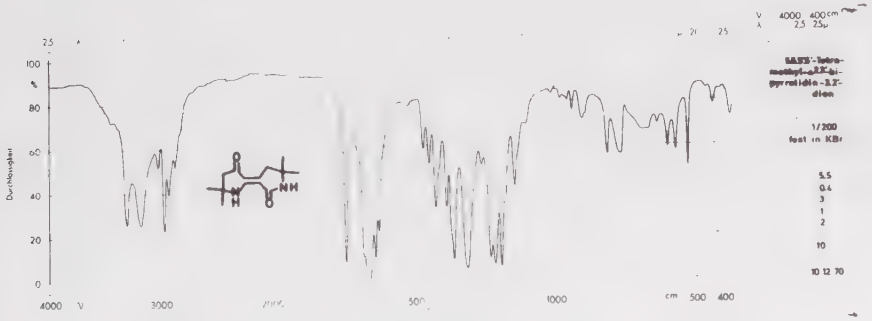
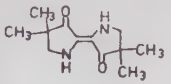


Abb. 103: IR-Spektrum von 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,3'-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII)

6.5 Ausgewählte Lichtabsorptionsspektren

Schedule no			
Name of compound: 4,4,4',4' -Tetramethyl-$\Delta^{2,2}$-bipyrrolidin-3,3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: Cyclohexan	B.P.P no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns: $1.555 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 159-160°	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 222.29
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

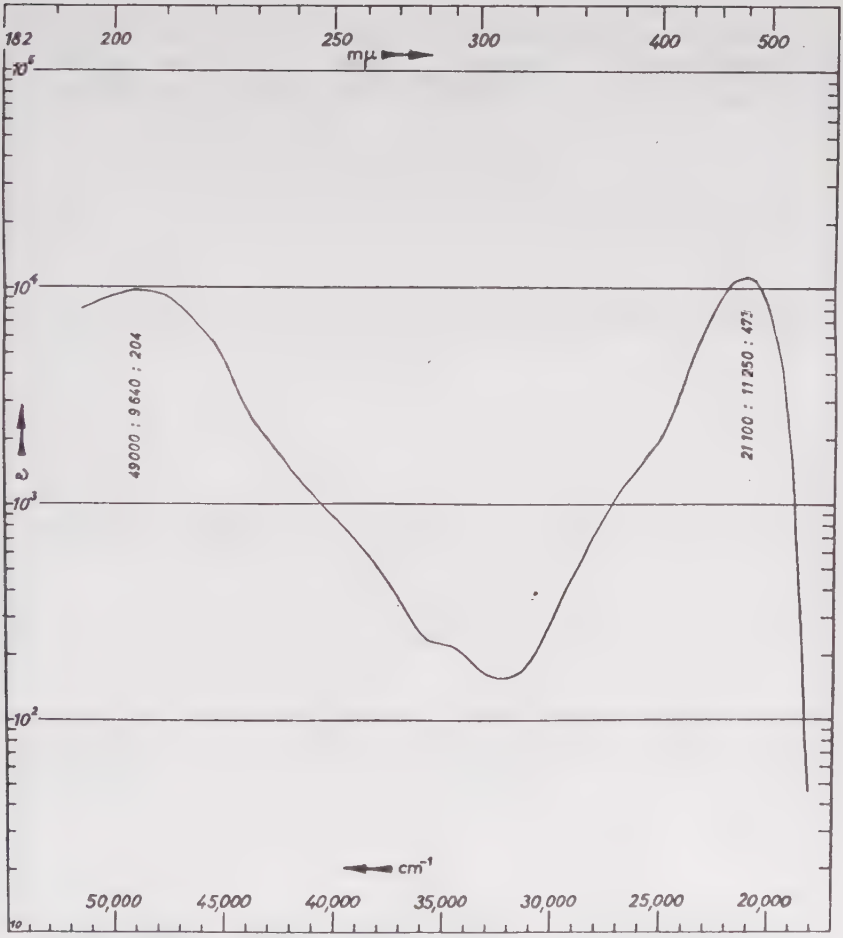
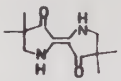


Abb. 104: UV/S-Spektrum von 4,4,4',4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2}$-bipyrrolidin-3,3'-dion (VII) in Cyclohexan

Schedule no			
Name of compound: 4.4.4'.4'-Tetramethyl-$\Delta^{2.2'}$-bipyrrolidin-3.3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no.	Solvent: $C_2H_2Cl_4$	B.P.P. no.
	Spectral resn.: 40 - 80 cm^{-1}	Concns.: $1.335 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 159-160°	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 222.29
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

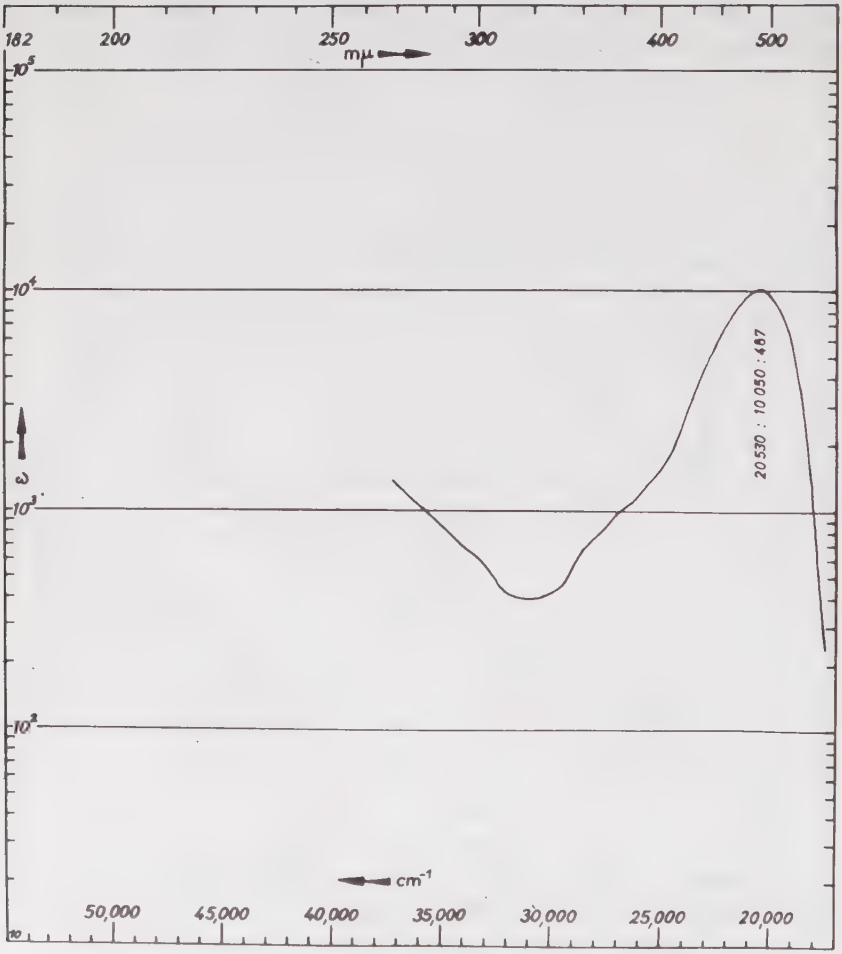
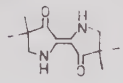


Abb. 105: UV/S-Spektrum von (VII) in Tetrachloräthan

Schedule no			
Name of compound: 4.4.4'4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3.3-dion			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: Benzene	B.P.P. no
	Spectral resn.: 40 - 80 cm^{-1}	Concns: 1 442 10^{-4} M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 159 -160°	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 222.29
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

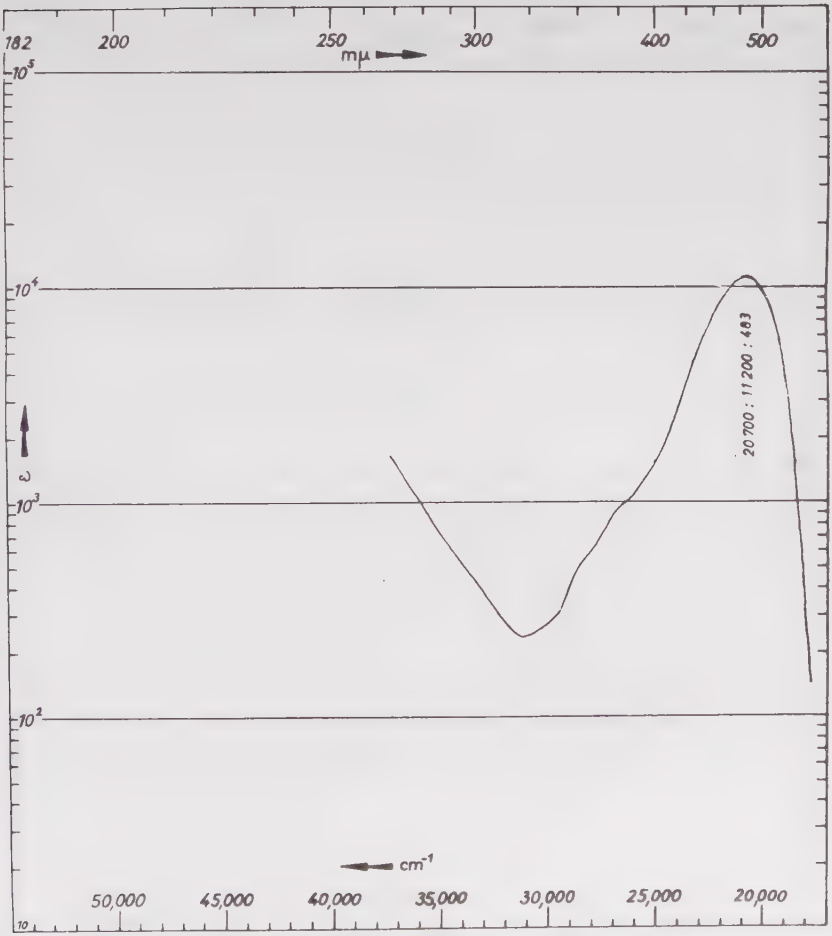
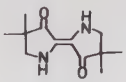


Abb. 106: UV/S-Spektrum von (VII) in Benzol

Schedule no			
Name of compound: 4 4'4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolidin-3 3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: Formic acid	BPP no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns: $2\,524 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 159-160°	Cell length: 0 5cm	Mol wt: 222.29
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem anal
Contributor's name and laboratory			

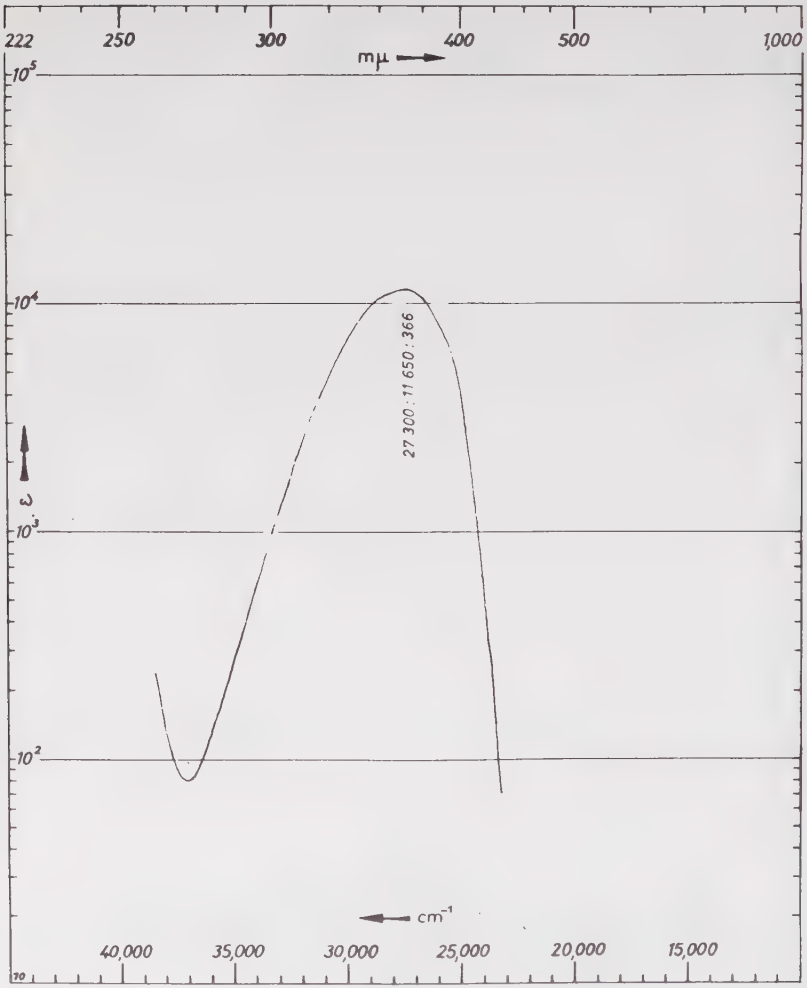
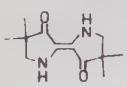


Abb. 107: UV/S-Spektrum von (VII) in Ameisensäure

			Schedule no
Name of compound: 4.4.4'4'-Tetramethyl-$\omega^{2,2'}$-bipyrrolidin-3.3'-dion			
Structural formula: 	IR - Card no	Solvent: Propionic acid	BPP no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns: $2.812 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 159-160°	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 222.29
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

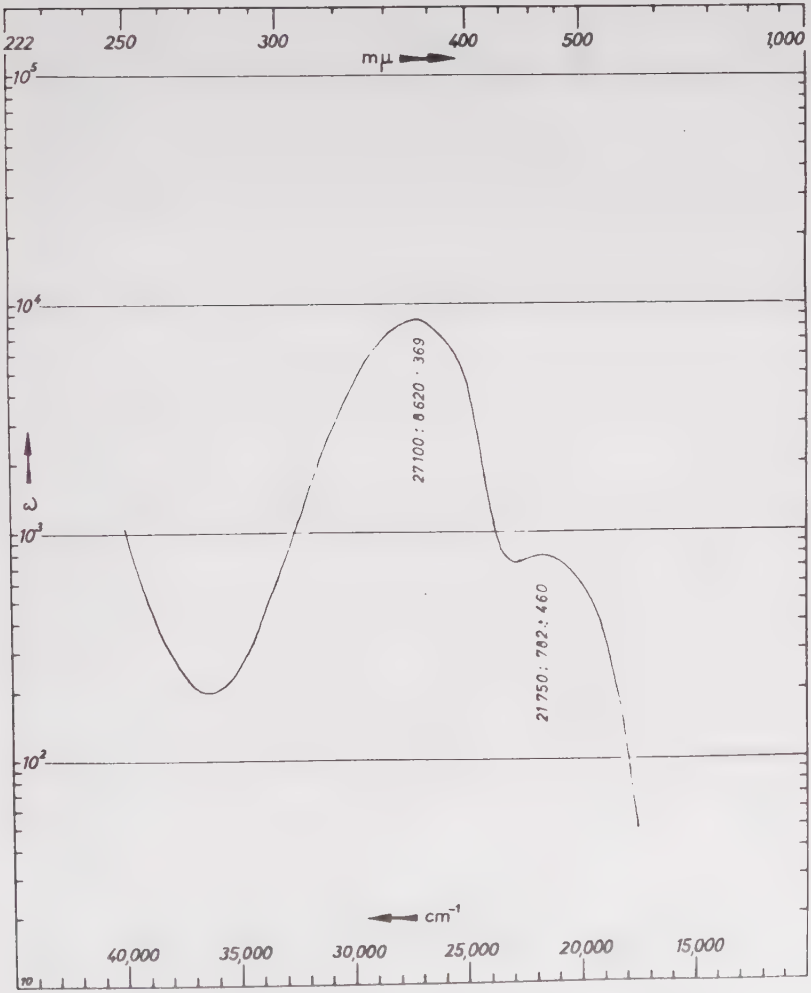
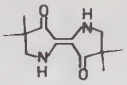


Abb. 108: UV/S-Spektrum von (VII) in Propionsäure

Schedule no			
Name of compound: 4,4'4'-Tetramethyl-$\Delta^{2,2'}$-bipyrrolin-3,3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: citric acid buffer (stage 3) pH ~5.4	BPP no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns: $1.576 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 159-160°	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 222.29
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal
Contributor's name and laboratory			

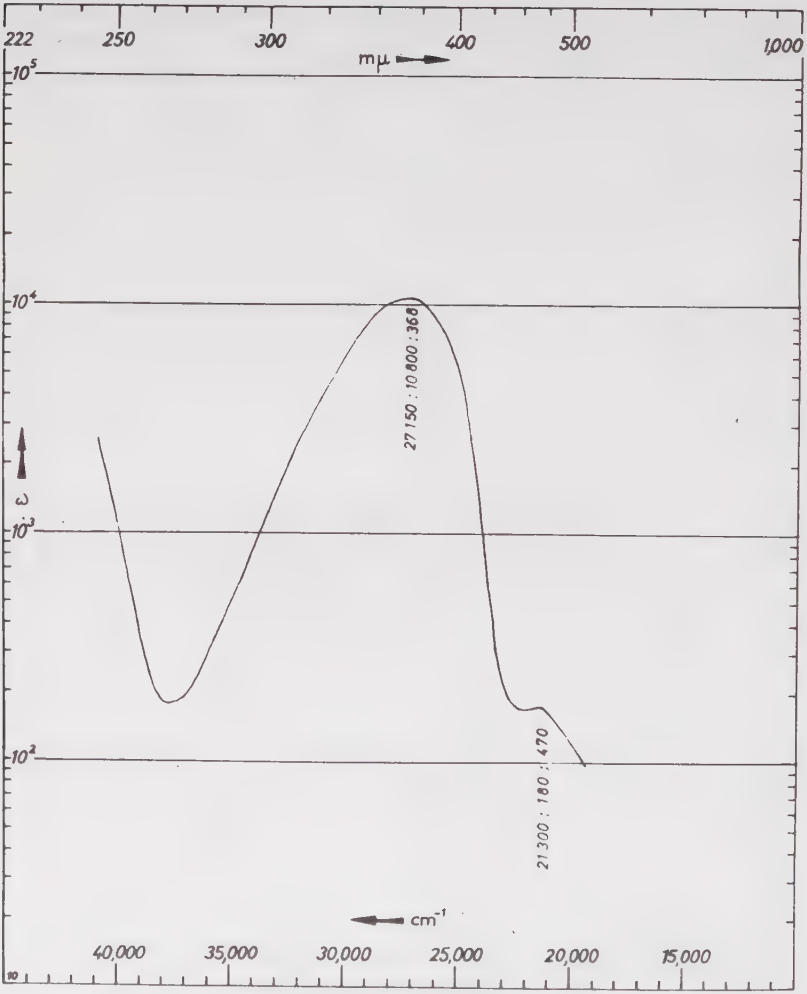
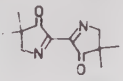


Abb. 109: UV/S-Spektrum von (VII) in Zitronensäure-Puffer bei pH = 5.4

Schedule no.			
Name of compound: 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no.	Solvent: Cyclohexan	B.P.P. no.
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns.: > 230 nm: $1.320 \cdot 10^{-3}$ M; < 230 nm: $1.398 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{16}N_2O_2$
	Physical properties: Mp. 118-119°	Cell length: 0.5 cm	Mol. wt.: 220.28
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

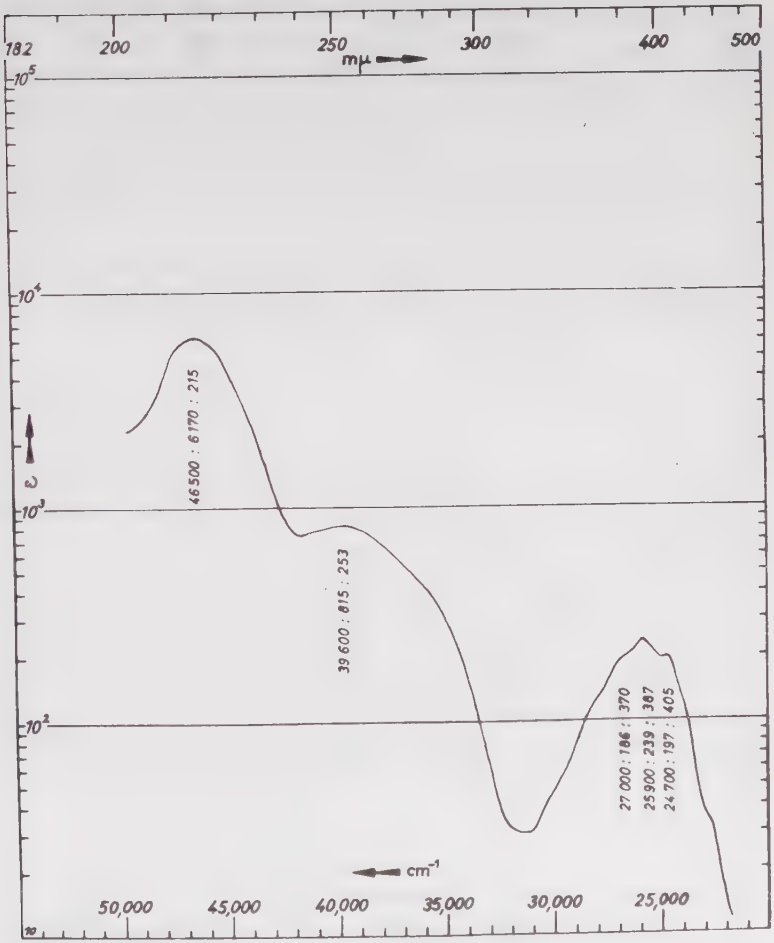
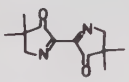


Abb. 110: UV/S-Spektrum von 4,4;4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion (VIII) in Cyclohexan

Schedule no.			
Name of compound: 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no.	Solvent: $C_2H_2Cl_4$	B.P.P. no.
	Spectral resn: 40 - 80 cm^{-1}	Concns.: $1.613 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{16}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 118-119	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 220.28
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

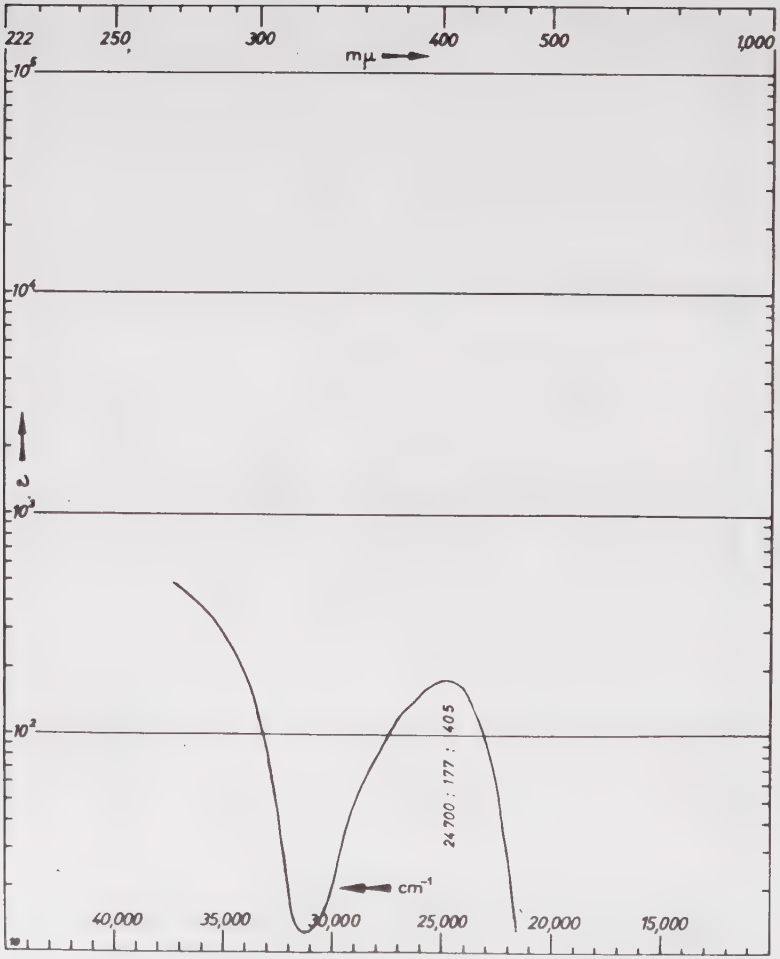
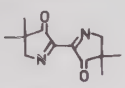


Abb. 111: UV/S-Spektrum von (VIII) in Tetrachloräthan

Schedule no			
Name of compound: 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-bi-(1-pyrrolin)-3,3'-dion			
Structural formula: 	IR-Card no.	Solvent: DMSO	B.P.P. no.
	Spectral resn.: 40 - 80 cm^{-1}	Concns.: $1.882 \cdot 10^{-3}$ M	Formula: $C_{12}H_{16}N_2O_2$
	Physical properties: Mp 118 - 119°	Cell length: 0.5 cm	Mol. wt.: 220.28
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

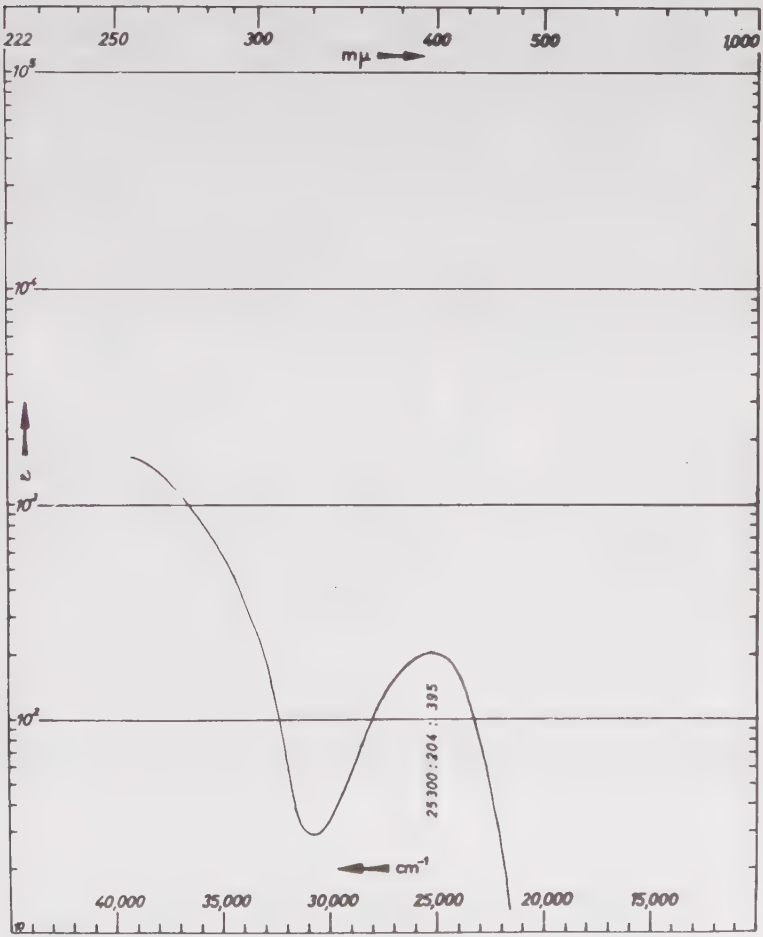
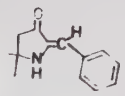


Abb. 112: UV/S-Spektrum von (VIII) in DMSO

Schedule no			
Name of compound: 2-Benzyliden-5.5-dimethyl-pyrrolidon-3			
Structural formula: 	IR-Card no.	Solvent: Ethanol	BPB no
	Spectral resn.	Concns: $3.930 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{13}H_{15}NO$
	Physical properties: Mp 111-112°	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 201.28
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem anal.
Contributor's name and laboratory			

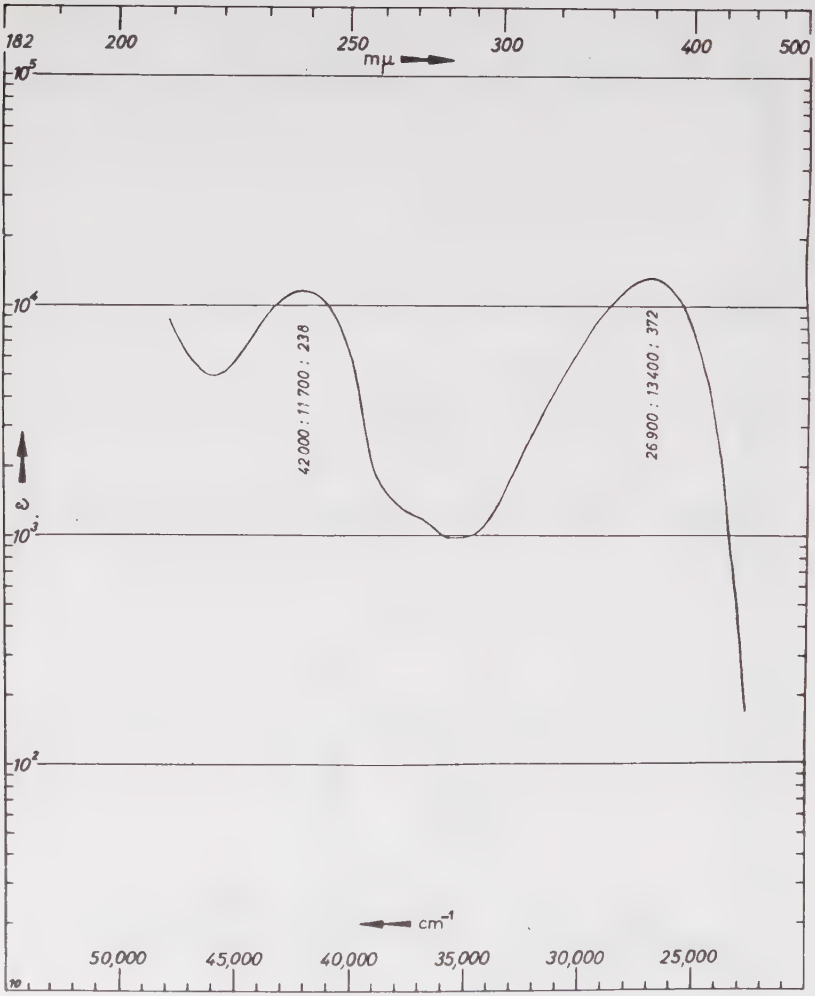
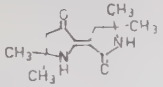


Abb. 113: UV/S-Spektrum von 2-Benzyliden-5,5-dimethyl-pyrrolidon-3 (XXVII) in Äthanol

Schedule no			
Name of compound: 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion			
Structural formula: 	IR Card no	Solvent: Ethanol	BPP no
	Spectral resn: 40–80 cm^{-1}	Concns: $4.101 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{12}H_{18}N_2O_2$
		Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 222.29
	Physical properties: Mp 179–180°	Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

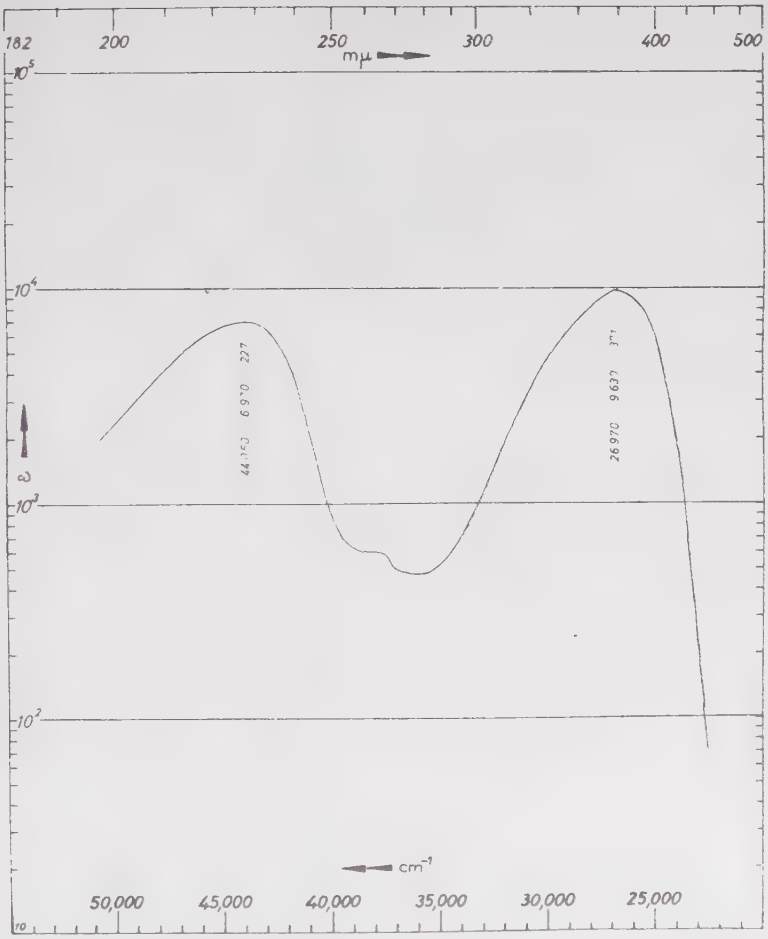
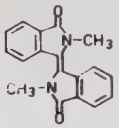


Abb. 114: UV/S-Spektrum von 5,5,5',5'-Tetramethyl-$\Delta^{2,3'}$-bipyrrolidin-3,2'-dion (XXVIII) in Äthanol

Schedule no

Name of compound: N,N'-Dimethyl-bismetaindolon

Structural formula:



IR-Card no.

Spectral resn: 40-80 cm^{-1}

Physical properties: Mp. 231-232°

Solvent: DMSO

Concns: $1.158 \cdot 10^{-4}$ M

Cell length: 0.5 cm

Spectrometer: Cary 14

BPP no

Formula: $C_{18}H_{14}N_2O_2$

Mol wt: 290.32

Purity: Elem. anal.

Contributor's name and laboratory

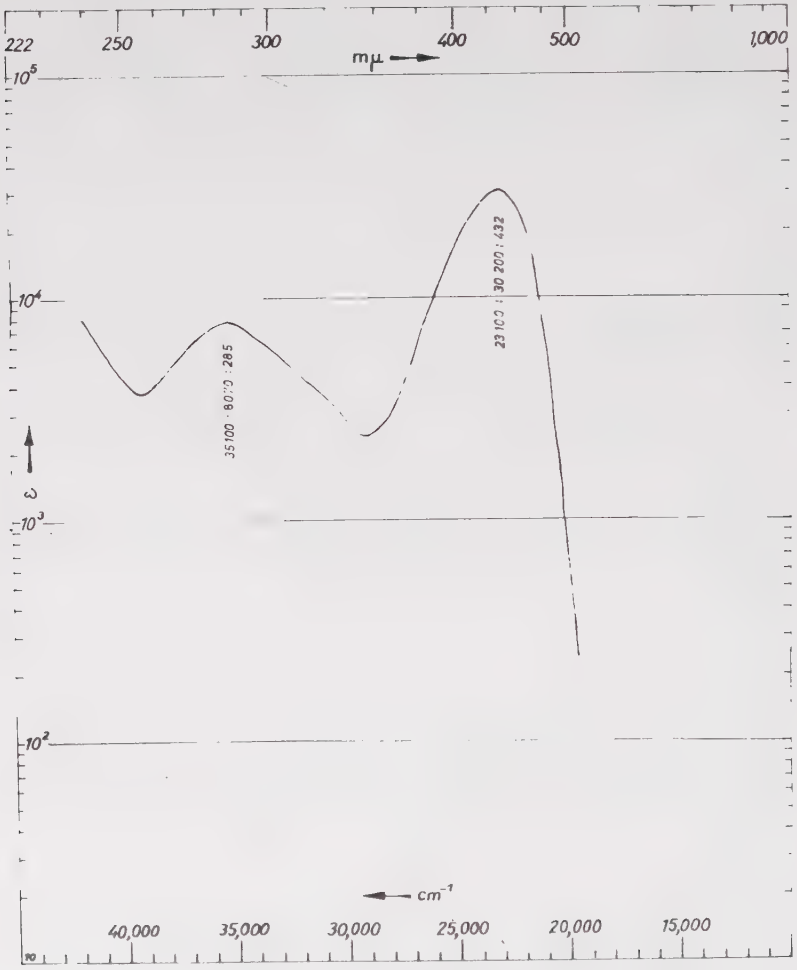
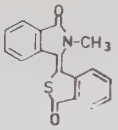


Abb. 115: UV/S-Spektrum von N,N'-Dimethyl-bismetaindolon (14b) in DMSO

Name of compound: N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid			Schedule no
Structural formula: 	IR, Card no	Solvent: DMSO	B.P.P. no
	Spectral resn: 40 - 80 cm^{-1}	Concns: $1.261 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{17}H_{11}NO_2S$
	Physical properties: M.p. 190-191°	Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 293.35
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

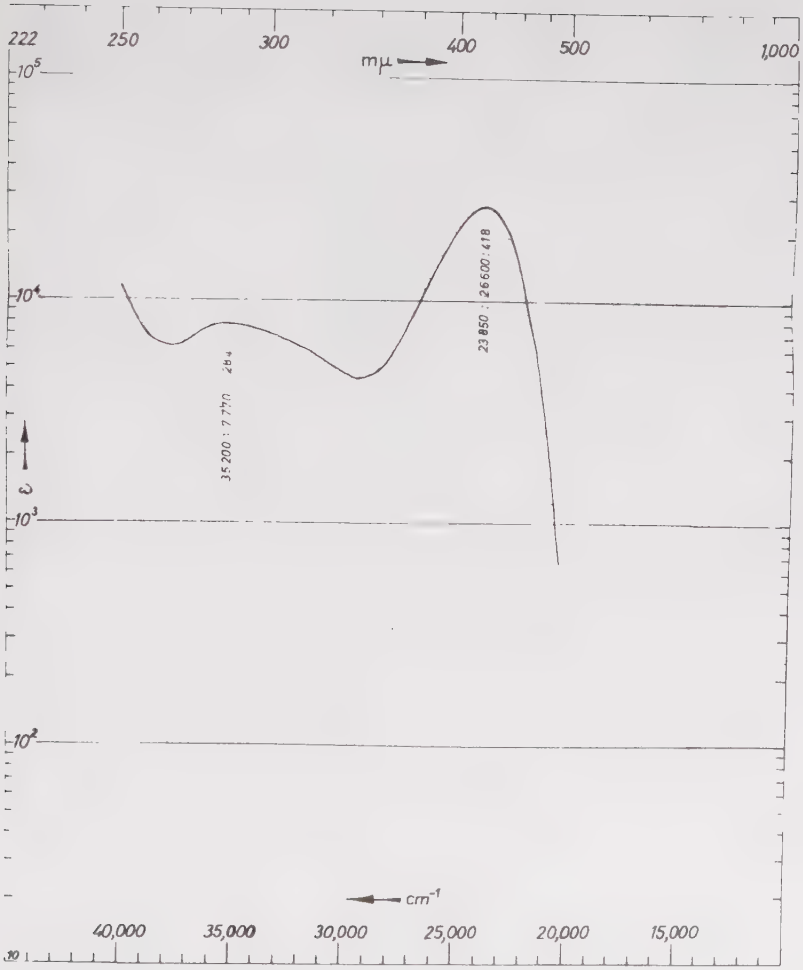
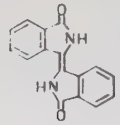


Abb. 116: UV/S-Spektrum von N-Methyl-phthalimidin-3-yliden-thiophthalid (14c) in DMSO

Name of compound: Bismetaindolon			Schedule no
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: DMSO	BPP no.
	Spectral resn	Concns: $1.437 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{16}H_{10}N_2O_2$
	Physical properties	Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 262.28
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Research sample
Contributor's name and laboratory			

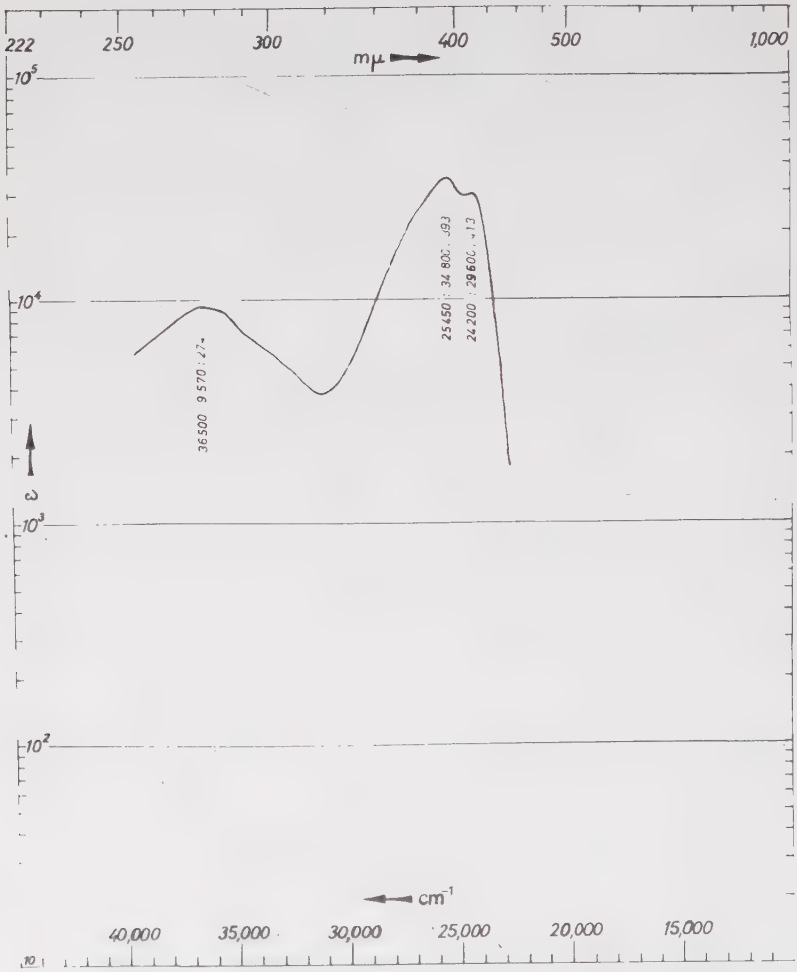
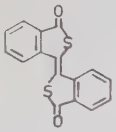


Abb. 117: UV/S-Spektrum von Bismetaindolon (14a) in DMSO

Name of compound: Dithio-biphthalyl			Schedule no
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: DMSO	BPP no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns.: $1.440 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{16}H_8O_2S_2$
	Physical properties	Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 236.37
		Spectrometer: Cary 14	Purity: research sample
Contributor's name and laboratory			

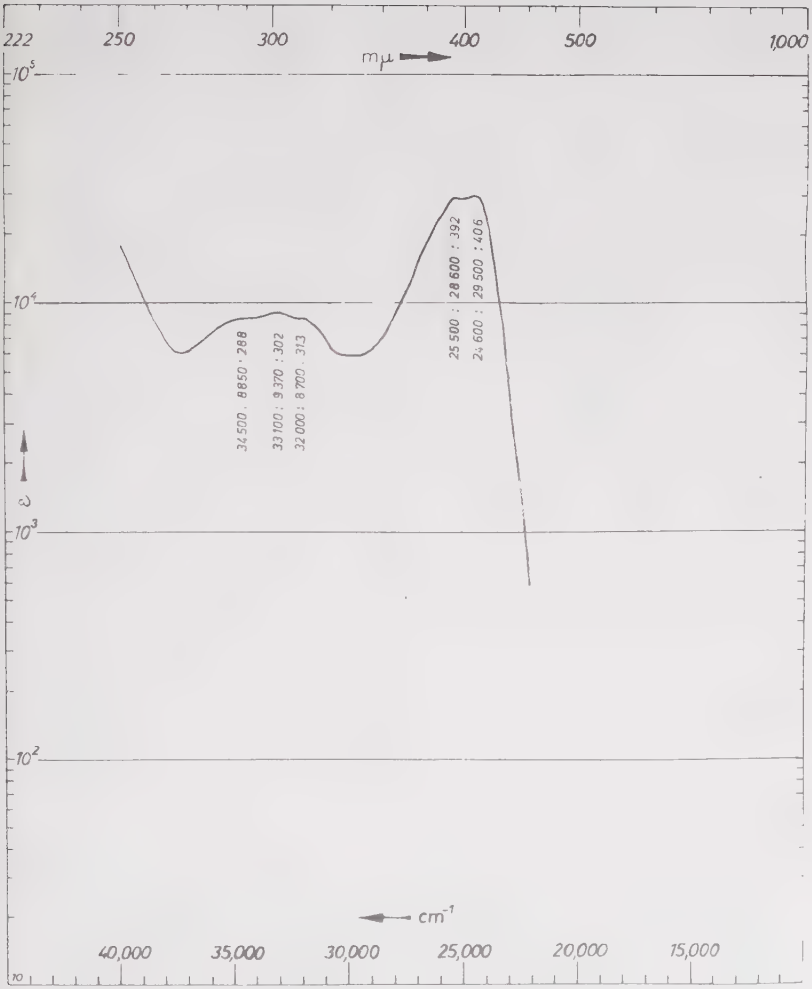
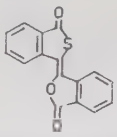


Abb. 113: UV/S-Spektrum von Dithio-biphthelyl (14d) in DMSO

Schedule no			
Name of compound: Monothio-biphthalyl			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: DMSO	BPP no
	Spectral resn	Concns: $1.119 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{16}H_8O_3S$
	Physical properties	Cell length: 0.5 cm	Mol wt: 280.31
		Spectrometer: Cary 14	Purity: elem anal
Contributor's name and laboratory			

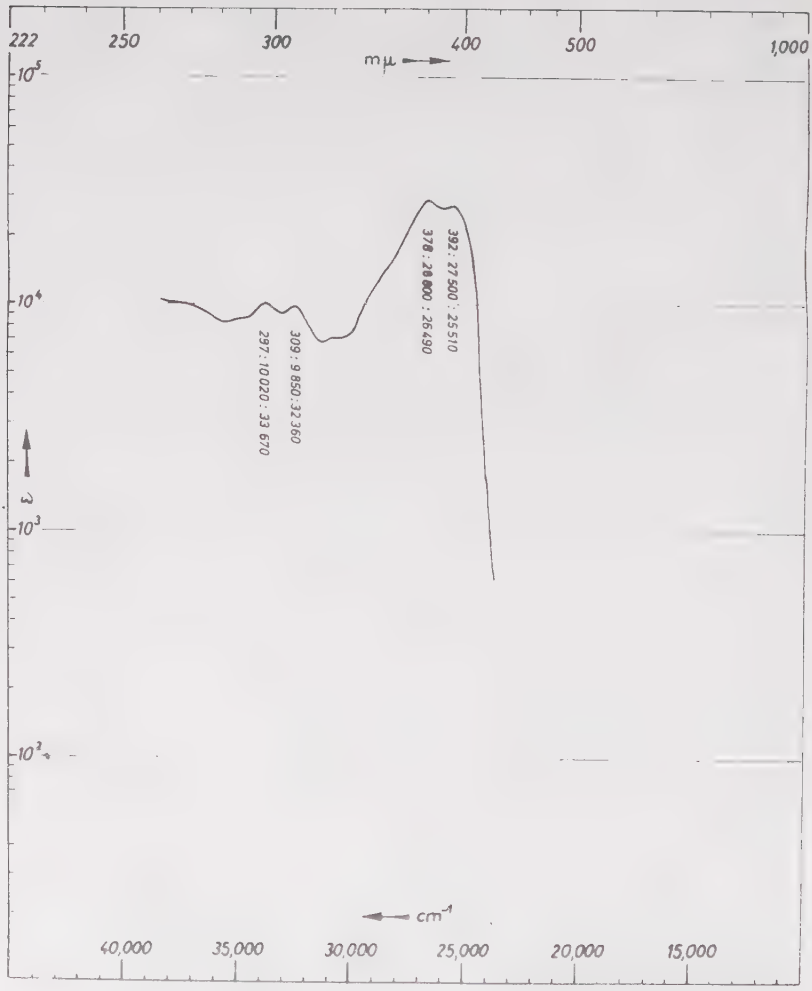
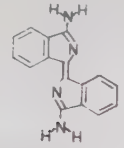


Fig. 11: UV/S-Spektrum von Monothio-biphthalyl (14e) in DMSO

Name of compound: Di-(3-amino-1-isoindoleninyliden)

Schedule no:

Structural formula:



IR-Card no:

Spectral resn: 40 - 80 cm^{-1}

Physical properties:

Solvent: DMSO

Concns: $2.093 \cdot 10^{-4}$ M

Cell length: 0.2 cm

Spectrometer: Cary 14

BPP no:

Formula: $C_{16}H_{12}N_4$

Mol wt: 260.31

Purity: Research sample

Contributor's name and laboratory:

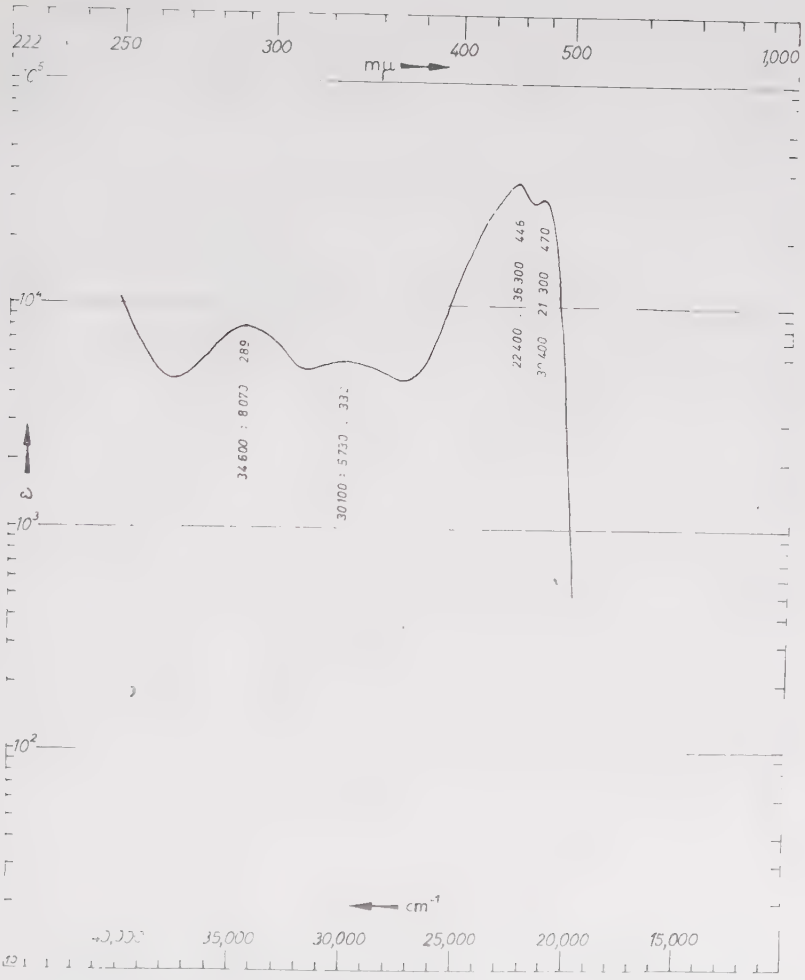
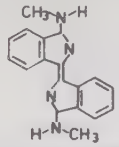


Abb. 120: UV/S-Spektrum von Di-(3-amino-1-isoindolenin-yliden)

Schedule no.			
Name of compound: Di-(3-methylamino-1-isoindoleninylidene)			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: DMSO	B.P.P. no
	Spectral resn.	Concns: $1.126\ 10^{-5}$ M	Formula: $C_{18}H_{16}N_4$
	Physical properties	Cell length: 0.5 cm	Mol. wt.
		Spectrometer: Cary 14	Purity: research sample
Contributor's name and laboratory			

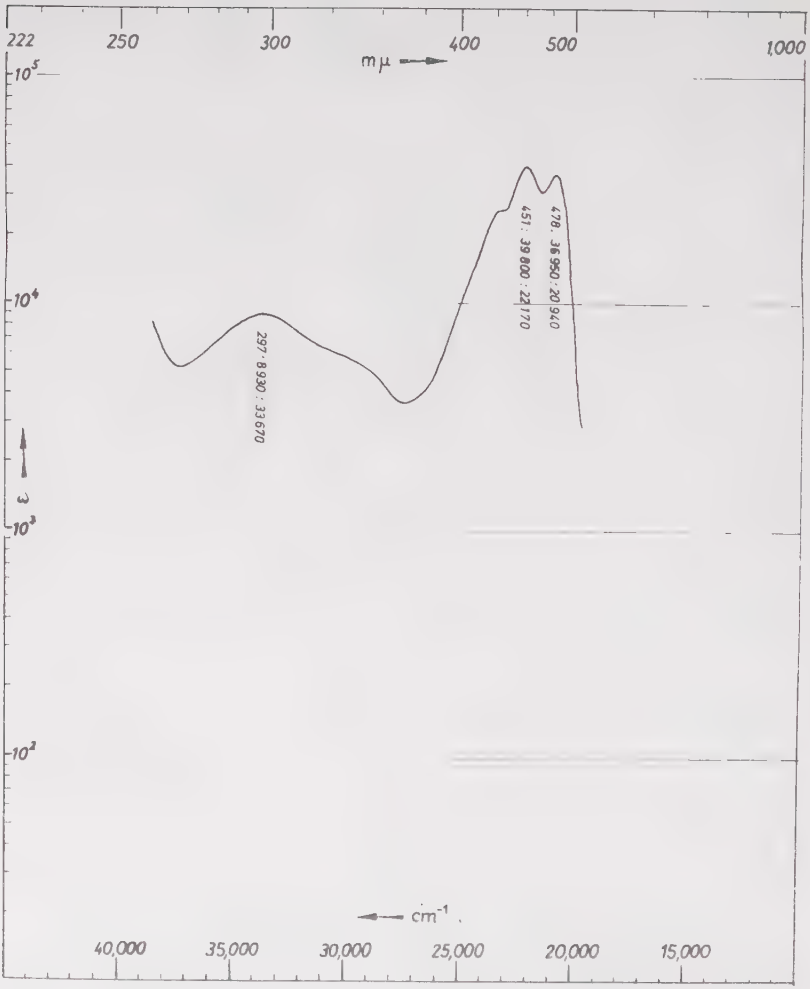
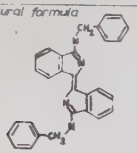


Abb. 121: UV/S-Spektrum von Di-(3-methylamino-1-isoindoleninyliden) (14h) in DMSO

Name of compound: Di-(3-benzylamino-1-isoindolenin yliden)			Schedule no
Structural formula 	IR-Card no.	Solvent: DMSO	BPP no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns: $2.290 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{30}H_{24}N_4$
	Physical properties: Mp. 299°	Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 440.56
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Research sample
Contributor's name and laboratory			

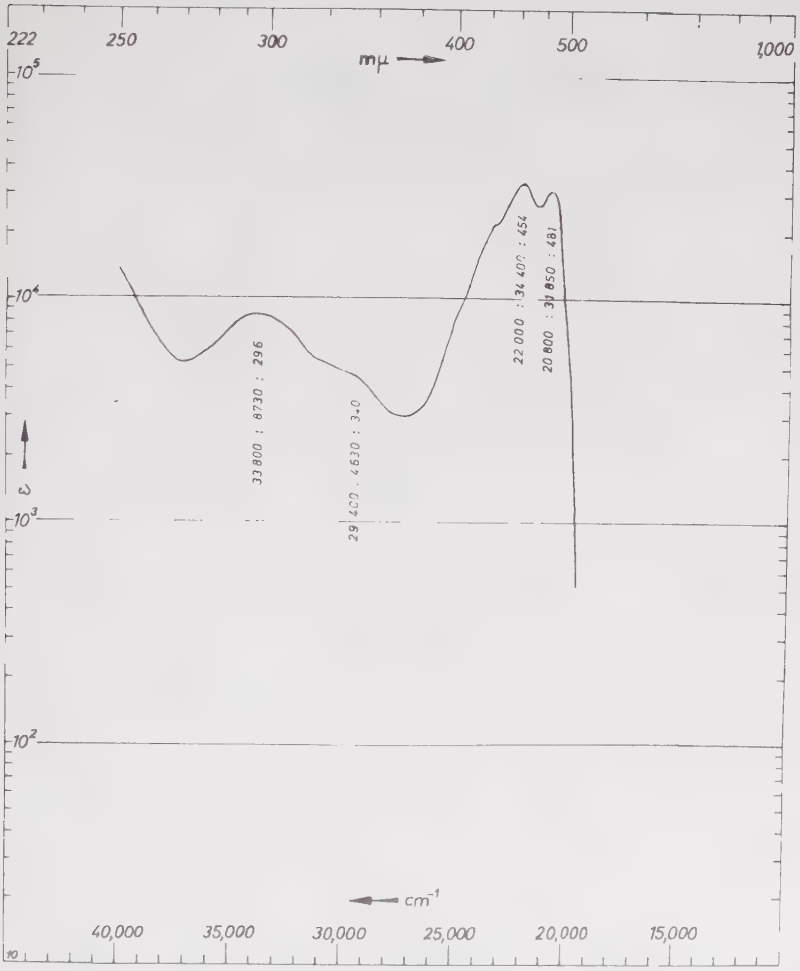
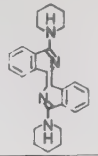


Abb. 122: UV/S-Spektrum von Di-(3-benzylamino-1-isoindolenin-
DMSO

Name of compound: Di-(3-piperidino-1-isoindoleninyliden)			Schedule no
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: DMSO	BPP no
	Spectral resn: 40-80 cm^{-1}	Concns: $2.218\ 10^{-4}$ M	Formula: $C_{26}H_{28}N_4$
	Physical properties: Mp 298°	Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 396.55
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

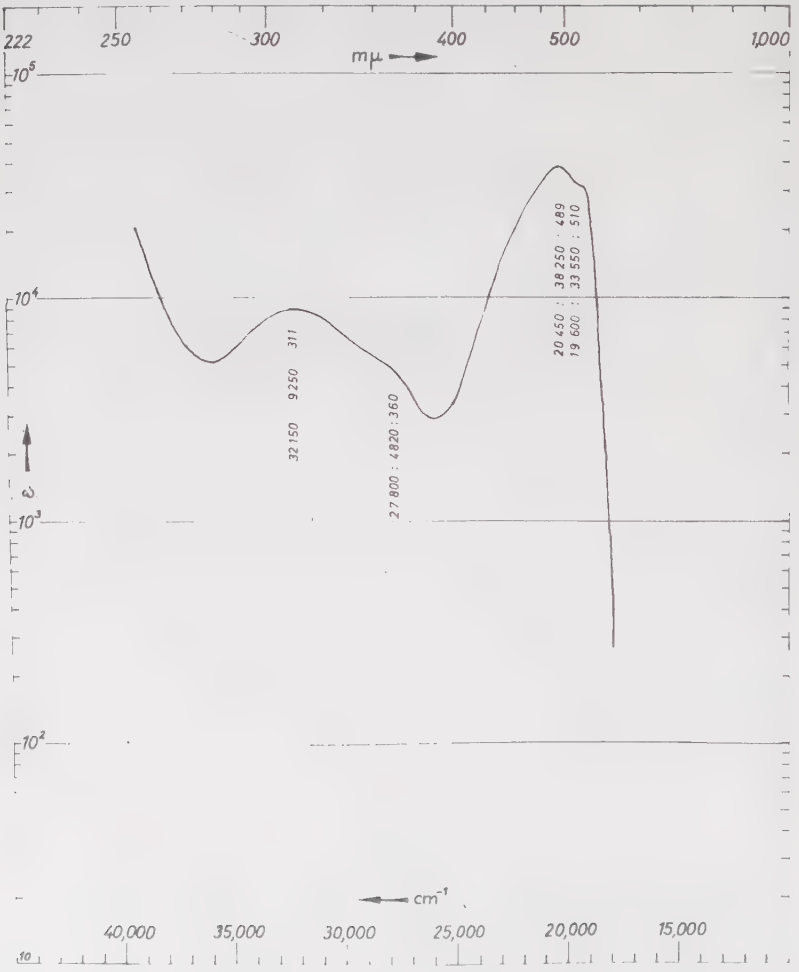


Abb. 123: UV/S-Spektrum von Di-(3-piperidino-1-isoindolenin-yliden) (14k) in DMSO

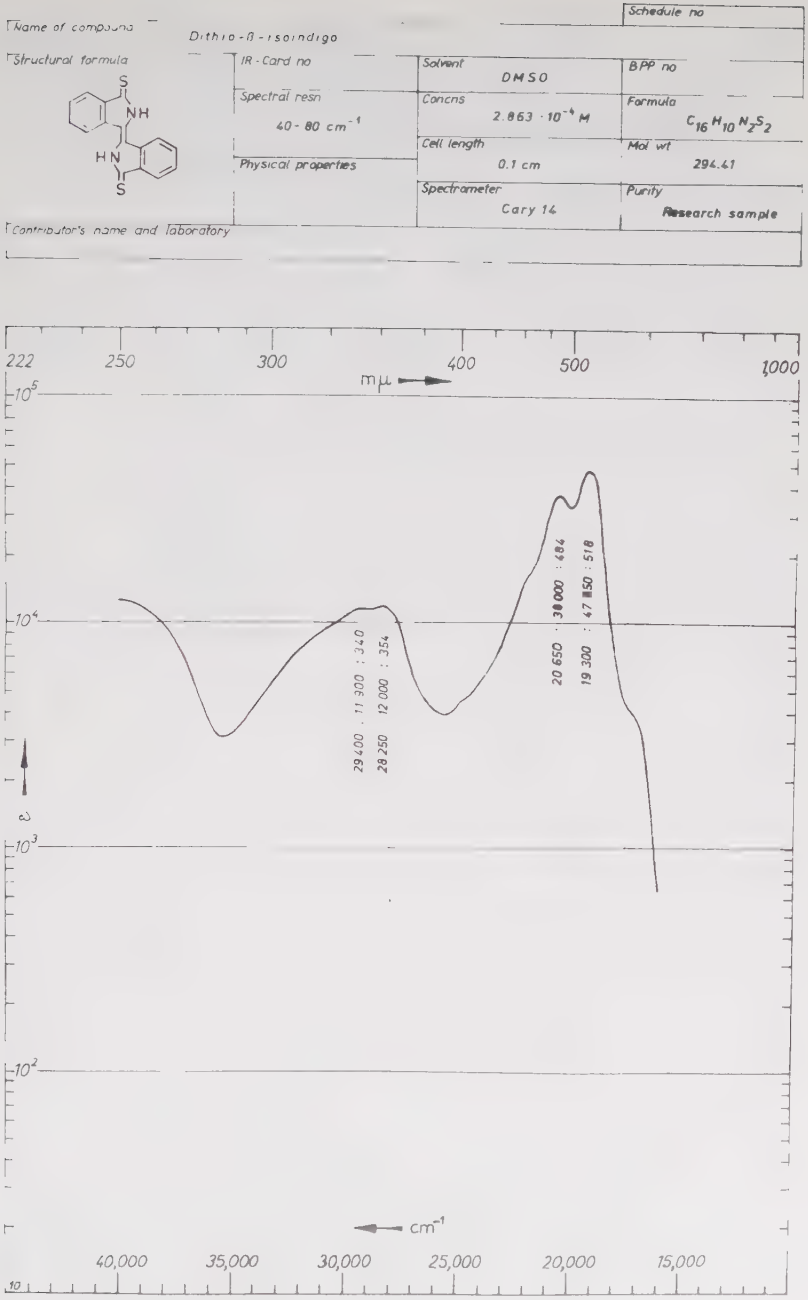
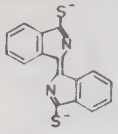


Abb. 124: UV/S-Spektrum von Dithio-ß-isoindigo (14m) in DM

Schedule no			
Name of compound: Dithia-β-isoindigo-dianion			
Structural formula: 	IR-Card no	Solvent: DMSO + DBN (~4 Vol %)	BPP no
	Spectral resn: 40 - 80 cm^{-1}	Concns: $1.700 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{16}H_8N_2S_2^{2+}$
	Physical properties	Cell length: 0.2 cm	Mol wt: 292.4
		Spectrometer: Cary 14	Purity: research sample
Contributor's name and laboratory			

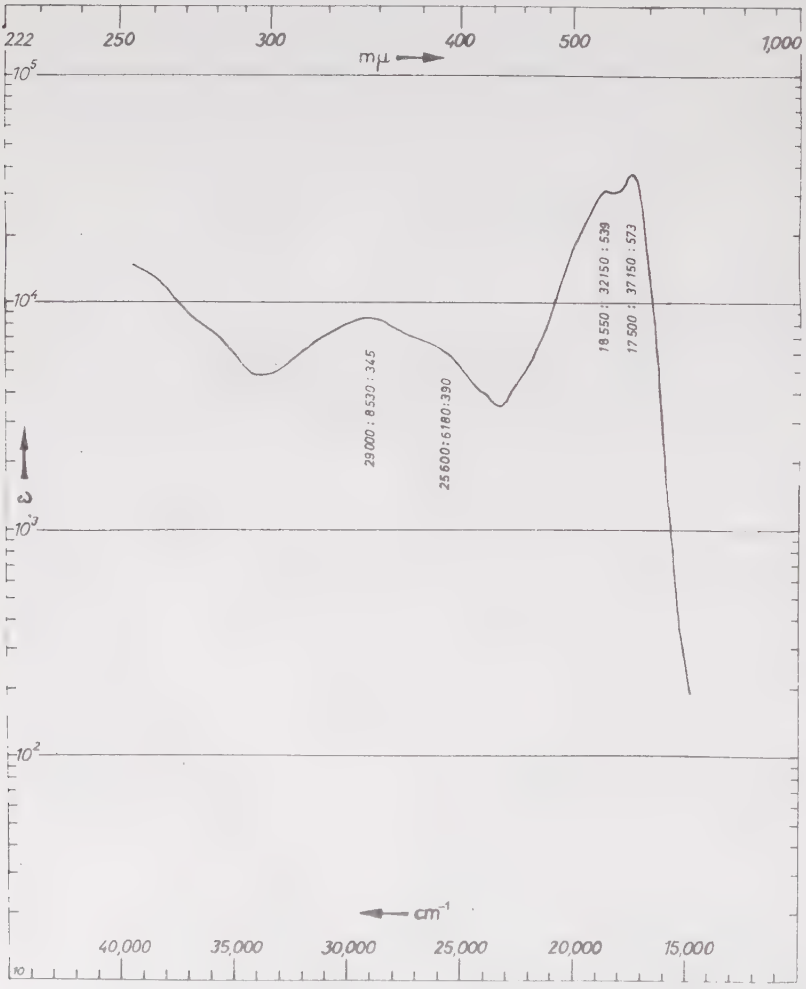
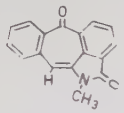


Abb. 125: UV/S-Spektrum von (14m)-Dianion in DMSO

Schedule no.			
Name of compound: 5H - Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on-11-methylamino-1,N-carbonyl			
Structural formula: 	IR-Card no.	Solvent: Ethanol	B.P.P no.
	Spectral resn: 40 - 80 cm^{-1}	Concns.: $1.973 \cdot 10^{-4}$ M	Formula: $C_{17}H_{11}NO_2$
	Physical properties: Mp 248	Cell length: 0.2 cm	Mol. wt.: 261.28
		Spectrometer: Cary 14	Purity: Elem. anal.
Contributor's name and laboratory			

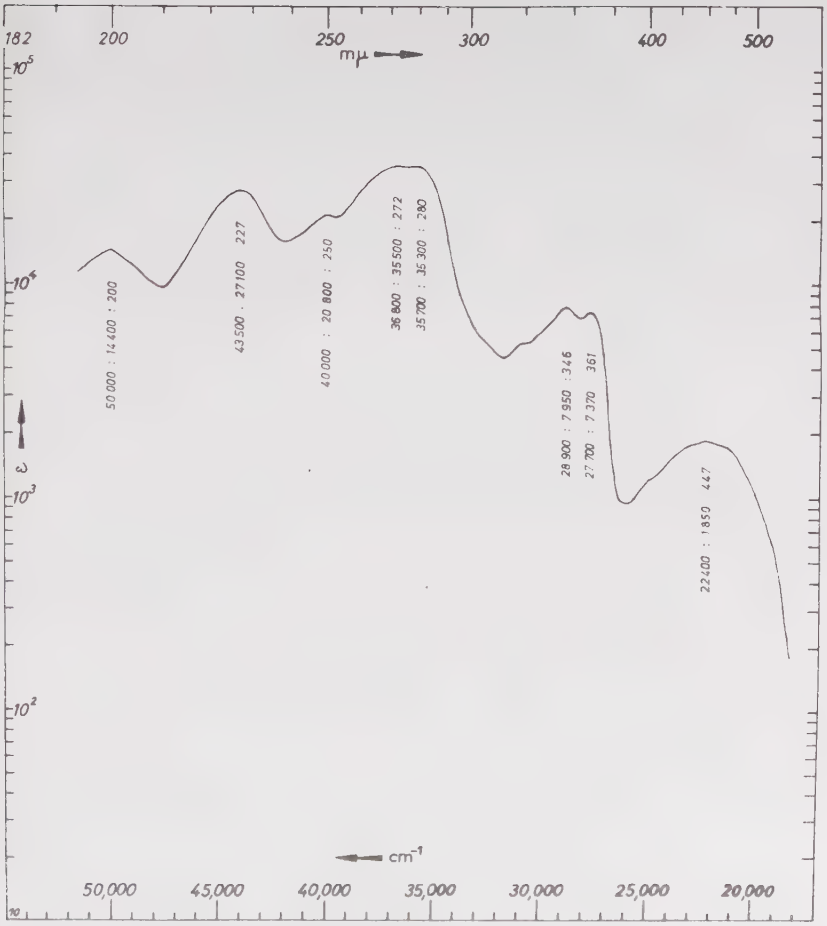


Abb. 126: UV/S-Spektrum von N-Methyl-4.11-dihydro-benzo(5,6) cyclohept(1,2,3-c,d)-isoindol-4,11-dion (XIV) in Äthanol

7. Literaturverzeichnis

1. M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron (London) 19, Suppl. 2, 315 (1963)
2. W. Lüttke und M. Klessinger, Chem. Ber. 97, 2342 (1964)
3. M. Klessinger, Tetrahedron (London) 22, 3355 (1966)
4. M. Klessinger und W. Lüttke, Chem. Ber. 99, 2136 (1966)
5. W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, Angew. Chem. 78, 638 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 598 (1966)
6. H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. 101, 1708 und 1715 (1968)
7. L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 919 (1972)
8. A. Wahl und P. Bagard, Bull. Soc. chim. France 1914, 329
9. A. Wahl und P. Bagard, Bull. Soc. chim. France 1909, 1039
10. A. Dunet und A. Willemart, C. R. hebd. Acad. Sci. 226, 1286 (1948)
11. E. Wille und W. Lüttke, Chem. Ber. 106, 3240 (1973)
12. E. Wille, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1966)
13. P. Friedländer, Chem. Ber. 41, 772 (1908)
14. P. Friedländer, Z. angew. Chem. 15, 518 (1902)
15. M. Claasz, Chem. Ber. 49, 2079 (1916)
16. P. Chovin, Bull. Soc. chim. France 1944 (Mém.), 91
17. J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 289 (1940)
18. J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 139 (1941)
19. B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Verlag G. Enke, Stuttgart (1938)
20. P. W. Sadler, Spectrochim. Acta 16, 1094 (1960)
21. R. Grinter und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 45, 2496 (1962)
22. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley and sons, Inc.,New York, Chapman and Hall, Lim., London, S. 312 (1955)
23. T. Nakajima, Sci. Rep., Tohoku Univ. 37, 257 u. 264 (1953)
24. [illegible] J. chem. Soc. 1951, 1024

25. J. Martinet, Rev. Gen. Mati. Color. 25, 17 (1921)
26. R. Wizinger, Chimia 15, 89 (1961)
27. M. Klessinger, Theoret. chim. Acta (Berlin) 5, 236 (1966)
28. M. Klessinger, Theoret. chim. Acta (Berlin) 5, 251 (1966)
29. M. Klessinger, Tetrahedron (London) 22, 3355 (1966)
30. H. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 736, 1 (1970)
31. E. Wille und W. Lüttke, Angew. Chem. 83, 853 (1971), Angew. Chem. internat. Edit. Engl. 10, 803 (1971)
32. A. Treibs, K. Jacob und A. Dietl, Liebigs Ann. Chem. 702, 112 (1967)
33. W. Ried und J. Valentin, Chem. Ber. 101, 2117 (1968)
34. L. Knorr, Liebis Ann. Chem. 238, 171 (1887)
35. A.-B. Hörnfeld, Acta chem. scand. 21, 1952 (1967)
36. H. Bauer, Chem. Ber. 100, 1701 (1967)
37. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 1. Band: Grundlage und Handhabung , 1. Aufl., S. 319, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1968)
38. R. Kuhn, Naturwissenschaften 20, 620 (1932)
39. D. Leupold und S. Dähne, Theoret. chim. Acta (Berlin) 3, 1 (1965)
40. E. Klingsberg, Chem. Reviews 54, 59 (1954)
41. S. Dähne, Z. Chem. 10, 168 (1970)
42. S. Dähne und D. Leupold, Angew. Chem. 78, 1029 (1966)
43. S. Dähne und D- Leupold, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 411 (1966)
44. M. Pesaro, I. Felner-Caboga und A. Eschenmoser, Chimia 19, 566 (1965)
45. A. Padwa, W. Bergmann und D. Pashayan, J. Amer. chem. Soc. 90, 4458 (1968)
46. Y. Yamada, P. Löhniger, R. Keese, K. Müller, B. Golding, D. Miljkovic, P. Wehrli und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 71, 363 (1959)
47. A. Eschenmoser, Quarterly Reviews 24, 366 (1970)
48. V. B. Bapat und D. St. C. Black, Austral. J. Chem. 21, 2497 (1968)
49. V. B. Bapat und D. St. C. Black, Chem. Commun. 1966, 902
50. J. J. Eisch und R. M. Thompson, J. org. Chimistry 27, 4171 (1962)

51. A. T. Nielsen, J. org. Chemistry, 35, 2498 (1970)
52. H. Thies, H. Schönenberger und P. K. Qasba, Arch. Pharmaz., 302, 161 (1969)
53. R. Jaunin und J.-P. Magnenat, Helv. chim. Acta 42, 328 (1959)
54. G. Kaup, Chem. Ber. 103, 990 (1970)
55. G. A. Russel und G. Kaup, J. Amer. chem. Soc. 91, 3851 (1969)
56. J. Götze und H. Kampfer, Chem Ber. 99, 1851 (1966)
57. J. Blake, Cd. Willson und H. Rapoport, J. Amer. chem. Soc. 86, 5293 (1964)
58. H. Bauer, Chem. Ber. 100, 1704 (1967)
59. J. A. Elvidge und J. J. Golden, J. chem. Soc. (London) 1956, 4144
60. J. A. Elvidge, J. S. Fitt und R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1956, 235
61. B. Hansen, H. v. Dobeneck, Chem. Ber. 105, 3622 (1972)
62. H. Bredereck, F. Effenberger, H. J. Bredereck, Angew. Chem. 78, 984 (1966)
63. H. Groß, J. Glöde und D. Kunath, Tetrahedron Letters (London) 1967, 4089
64. I. Hagedorn und U. Eholzer, Chem. Ber. 98, 202 (1965)
65. R. E. Moser, J. M. Fritsch, T. L. Westmann, C. N. Matthews und R. M. Kliss, J. Amer. chem. Soc. 89, 5673 (1967)
66. E. J. Morriconi und J. Murray, J. org. Chemistry 29, 3577 (1964)
67. G. H. Loew und S. Chang, Tetrahedron (London) 27, 3001 (1971)
68. H. H. Wasserman und M. Eberle, J. org. Chemistry 32, 497 (1967)
69. J. Bordner und H. Rapoport, J. org. Chemistry 30, 3824 (1965)
70. H. Bauer, Chem. Ber. 104, 259 (1971)
71. R. F. C. Brown, V. M. Clark, M. Lamchen und Sir A. Todd, J. chem. Soc. (London) 1959, 2116

72. E. D. Hannah, W. C. Peasten und G. R. Procker, J. chem. Soc. (London) (C) 1968, 1280
73. W. Hampel, J. prakt. Chem. 311, 78 (1969)
74. H. Zimmer und J. P. Bercz, Liebigs Ann. Chem. 686, 114 (1965)
75. R. B. Woodward und R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 68, 2229 (1946)
76. S. Citman und R. H. Holt, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B 143, 516 (1958)
77. R. Hasenkamp, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1967)
78. A. Ohno und Y. Ohnishi, Tetrahedron Letters (London) 1969, 4405
79. Y. Yamada, N, Nagashima, Y. Iwashita, A. Nakamura und I. Kumashiro, Tetrahedron Letters (London) 1968, 4529
80. J. Serre und F. Schneider, J. Chim. Phys. 61, 1655 (1964)
81. H. Wanzlick und H. Cleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963)
82. H. D. K. Drew und D. B. Kelley, J. chem. Soc. (London) 1941, 625
83. F. Ramirez, H. Yamanaka und O. H. Basedow, J. Amer. chem. Soc. 83, 173 (1961)
84. J. B. Mangrof, C. L. Heller und N. L. Avery, J. org. Chemistry 35, 1589 (1970)
85. J. C. Porter, Sir R. R[illegible] und M. Wyler, J. chem. Soc. (London) 1941, 620
86. W. Köhler, M. Bubner und G. Ulbricht, Chem. Ber. 100, 1073 (1967)
87. W. E. Hanford, US Patent 2201 170, C. A. 34, 6388 (1940)
88. W. Flitsch und W. v. Weisenborn, Chem. Ber. 99, 3444 (1966)
89. W. Flitsch und H. Peters, Tetrahedron Letters (London) 1969, 1161
90. J. Kagen, J. org. Chemistry 32, 4060 (1967)
91. [illegible], Chem. and Ind. 1964, 1915
92. H. Böhme und M. Haake, Chem. Ber. 100, 3609 (1967)
93. D. W. Allen, I. T. Miilar und J. C. Tebby, Tetrahedron Letters (London) 1968, 745

94. J. Wolinsky und K. L. Erickson, J. org. Chemistry 30, 2208 (1965)
95. H. Oediger, H. J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966)
96. H. Oediger und F. Möller, Angew. Chem. 79, 53 (1967)
97. L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 907 (1972)
98. L. D. Bergelson, W. A. Wawer, L. I. Barssukow und M. M. Shemjakin, Nachr. Acad. Wiss., UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 1134; Chem. Zentr. 136, 46 - 0990 (1965)
99. H. O. House und H. Babad, J. org. Chemistry 28, 90 (1963)
100. H. Zimmer und J. P. Bercz, Liebigs Ann. Chem. 686, 114 (1965)
101. W. S. Wadsworth und W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961)
102. H. Böhme, M. Haake und G. Auterhoff, Arch. Pharmaz. 305, 88 (1972)
103. M. Viscontini und H. Bühler, Helv. chim. Acta 50, 1289 (1967)
104. M. Viscontini und H. Bühler, Helv. chim. Acta 53, 251 (1970)
105. R. Kuhn und G. Oswald, Chem. Ber. 89, 1423 (1956)
106. R. Kuhn und H. R. Hensel, Chem. Ber. 84, 557 (1951)
107. A. K. Bose und P. Yates, J. Amer. chem. Soc. 74, 4703 (1952)
108. A. Schönberg, K. Praefke und J. Kotz, Chem. Ber. 99, 3077 (1966)
109. F. Dallacker und W. Korb, Liebigs Ann. Chem. 694, 95 (1966)
110. F. Weygand, H.-J. Bestmann und E. Klieger, Chem. Ber. 91, 1037 (1958)
111. W. G. Terry, A. H. Jackson und G. Kornis, J. chem. Soc. (London) 1965, 4389
112. E. Testa und L. Fontanella, Liebigs Ann. Chem. 625, 95 (1959)
113. L. Fitjer, Dissertaion, Iniversität Göttingen 1970
114. G. Seitz und W. Klein, Tetrahedron (London) 29, 253 (1973)

115. V. Carelli und F. Morlacchi, Ann. Chim. (Rom) 54, 1291 (1964)
116. N. Mc Even, N. Cobb, Chem. Reviews 55, 511 (1955)
117. N. Mc Even, N. Cobb, J. Amer. chem. Soc. 77, 5092 (1955)
118. N. Collins, J. chem. Soc. (London) 1956, 1881
119. K. Harada, The Chemistry of the Carbon-nitrogen double bond, in der Reihe: The Chemistry of Functional Groups S. Patai edit., Kap. 6, S. 256 (1970)
120. F. A. Vingiello, Sih-Gwan Quo und D. Polls, J. org. Chemistry 30, 267 (1965)
121. J. Kranz, Chem. Ber. 100, 2261 (1967)
122. L. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der org. Chemie
123. H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. 99, 2017 (1966)
124. J. P. Kuebrich, R. L. Schowen, Maw-song Wang und M. E. Lupes, J. Amer. chem. Soc. 93, 1214 (1971)
125. J. S. Walia, L. Guillot, J. Singh, M. S. Chattha und M. Satyanarayana, J. org. Chemistry 37, 135 (1972)
126. H.-D. Becker, J. org. Chemistry 35, 2099 (1970)
127. J. S. Sandhu und S. Mohan, J. Indian chem. Soc. 48, 7 (1971)
128. E. F. Jenny und A. Melzer, Angew. Chem. 77, 964 (1965)
129. D. Shapiro, J. org. Chemistry 15, 1027 (1950)
130. K. L. Nelson, J. C. Robertson und J. J. Duvall, J. Amer. chem. Soc. 86, 684 (1964)
131. K. Kaji, H. Nagashima, N. Ninoi und T. Hanada, J. pharm. Soc. Japan 75, 438 (1955)
132. T. Miwa, Bull. chem. Soc. Japan 45, 2590 (1972)
133. E. J. Cone, R. H. Garner und A. W. Hayes, J. org. Chemistry 37, 4436 (1972)
134. C. L. Stevens, R. D. Elliot, B. L. Winch und I. L. Klundt, J. Amer. chem. Soc. 84, 2272 (1962)
135. Y. Masur und M. Nussin, Tetrahedron Letters (London) 1961, 817
136. F. Krönke, Liebigs Ann. Chem. 604, 203 (1957)
137. S. S. Malhortra und M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1960, 3812

138. E. I. Snyder, J. Amer. chem. Soc. 85, 2624 (1963)
139. G. M. Whitesiders, P. Holtz und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 86, 2628 (1964)
140. N. J. Leonard und J. A. Adamcik, J. Amer. chem. Soc. 81, 595 (1959)
141. J. V. Greenhill, J. chem. Soc. (London) (B) 1969, 299
142. G. H. Alt und A. J. Speziale, J. org. Chemistry 30, 1407 (1965)
143. H. E. A. Kramer und R. Gompper, Tetrahedron Letters (London) 1963, 969
144. W. K. Wilmarth und N. Schwartz, J. Amer. chem. Soc. 77, 4543 (1955)
145. J. Kindler, geplante Dissertation, Universität Göttingen
146. W. J. Bailey und N. A. Nielson, J. org. Chemistry 27, 3088 (1962)
147. K. Greiner, Dissertation Erlangen 1960
148. F. Heinrich, Dissertation, Universität Göttingen 1972
149. E. Charney und L. Tsai, J. Amer. chem. Soc. 93, 7123 (1971)
150. W. Hug, J. Kuhn, K. Seibold, H. Labhart und G. Wagnière, Helv. chim. Acta 54, 1451 (1971)
151. W. M. Schubert und W. A. Sweeney, J. Amer. chem. Soc. 77, 2297 (1955)
152. A. E. Gillam und E. S. Stern, An Introduction to electronic Absorption Spectroscopy, London, Edward Arnold LTD, 1960
153. W. Hug und G. Wagnière, Tetrahedron (London) 25, 631 (1969)
154. M. Rey, W. A. Huber und A. S. Dreiding, Tetrahedron Letters (London) 1968, 3583
155. J. K. Kochi und E. A. Singleton, Tetrahedron (London) 24, 4649 (1968)
156. A. Padwa und S. I. Wetmore, Chem. Commun. 1972, 1116
157. S. K. Malhotra, J. J. Hostynek und A. F. Lundin, J. Amer. chem. Soc. 90, 6565 (1968)
158. R. Zell und H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta 49, 1131 (1966)

159. B. Iddon, G. O. Phillips, K.E. Robbins u. I.V. Davies, J. chem. Soc. (London) (B) 1971, 1887
160. G. Czapski und L. M. Dorfmann, J. physic. Chem. 68, 1169 (1964)
161. L. Kalb, Chem. Ber. 42, 3642 (1909)
162. H. Wielang, Chem. Ber. 54, 2353 (1921)
163. S. Kashimo, N. Nishimura, K. Ino und Sh. Hasegawa, Bull. chem. Soc. Japan 40, 33 (1967)
164. E. J. Mc Pherson, J. org. Chemistry 36, 2516 (1971)
165. W. Theilacker und. H. Kalenda, Liebigs Ann. Chem. 584, 87, (1953)
166. J. H. Brewster, A. M. Fusco, L. E. Carosino und B. G. Cormann,J. org. Chemistry 28, 498 (1963)
167. Z. Horii, C. Iwata und Y. Tamura, J. org. Chemistry 26, 2273 (1961)
168. A. Dunet und A. Willemart, Bull. Soc. chim. France 15, 1045 (1948)
169. J. Thesing, W. Schäfer und D. Melchior, Liebigs Ann. Chem. 671, 119 (1964)
170. L. Sterk, J. Hasko und V. Nador, Arzneimittel-Forsch. 18, 798 (1968)
171. F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch und W. Wolf, Angew. Chem. 68, 133 (1958)
172. W. Sarnecki und H. Pommer, Dtsch. Bundes-Pat. 1046046 (1956), BASF, C. 1959, 13003
173. J. D. Surmantes und A. Ofner, J. org. Chemistry 28, [illegible]
174. H. Hoffmann und H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964)
175. I. A. Korten und R. J. Sauer, Org. Syntheses 42, 26 (1962)
176. D. W. Allen, I. T. Millar und J. C. Tebby, Tetrahedron Letters (London) 1968, 745
177. J. E. T. Corrie, Tetrahedron Letters (London) 1971, [illegible]
178. H. Depoorter, J. Nys und A. van Dormael, Tetrahedron Letters (London) 1961, 199

179. W. Treibs und H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. 84, 671 (1951)
180. H. Götz, E. Heilbronner, A. R. Katritzky und R.A. Jones, Helv. chim. Acta 44, 387 (1961)
181. O. E. Horning und J. M. Muchowski Canad. J. Chem. 46, 3665 (1968)
182. W. Schindler und A. Zuest, Schweizer Pat. 458 395, Geigy AG, C. A. 70, 37 559 k (1959)
183. G. N. Walker, D. Alkalay, A. R. Engle und R. J. Kempton, J. org. Chemistry 36, 466 (1971)
184. H. Weiler-Feilchenfeld und A. Solomonovici, J. chem. Soc. (London) (B) 1971, 869
185. B. P. Vaterlaus und G- Müller, Bull. Soc. chim. France 1957, 1329
186. M. M. Richter, Chem. Ber. 49, 2339 (1916)
187. B. Isehn, W. Rittel, P. Sieber und R. Schwyzer, Helv. chim. Acta 40, 373 (1957)
188. Sh. Sakabibara und N. Inuka, Bull. chem. Soc. Japan 27, 1231 (1969)
189. H.-R. Müller und M. Seefelder, Liebigs Ann. Chem. 728, 88 (1969)
190. H. D. Bartfeld, W. Flitsch und H. Peters, Tetrahedron Letters (London) 1970, 757
191. A. Marsili und V. Scartoni, Tetrahedron Letters (London) 1968, 2511 und 1969, 887
192. V. Oskaja und D. Mucemece, Zh. org. Khim. 5, 1867 (1969)
193. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent, jr und G. van Zandt, Chem. Reviews 41, 325 (1947)
194. L. J. E. Hofer, R. J. Grabenstetter und E. O. Wiig, J. Amer. chem. Soc. 72, 207 (1950)
195. H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron (London) 23, 187 (1967)
196. Varian-Katalog
197. G. P. de Gunst, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 88, 801 (1969)

198. M. Ebel, L. Legrand und N. Lozach, Bull. Soc. chim. France 1967, 3356
199. P. A. Chopard, R. F. Hudson und R.J.G. Searle, Tetrahedron Letters (London) 28, 2357 (1965)
200. M. Kodomari und K. Habashi, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 30, 629 (1972), Chem. Inform. 3 (50), 86 (1972)
201. H. Kunzek und Rühlmann, J. organomet. Chem. 42, 391 (1972)
202. M. Roth, P. Dubs, E. Götschi und A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 54, 710 (1971)
203. R. F. C. Brown und R. K. Solly, Tetrahedron Letters (London) 1966, 169
204. J. K. Kerfel, L. Jung und P. Cordier, Bull. Soc. chim. France 1971, 4320
205. K. Sato, S. Inone und H. Sato, J. org. Chemistry 33, 2374 (1970)
206. K. Sato, S. Inone, T. Kitagawa und T. Takahashi, J. org. Chemistry 38, 551 (1973)
207. L. Migmiac und B. Mauzé, Bull. Soc. chim. France 1968, 3832
208. W. H. Graham, J. Amer. chem. Soc. 84, 1063 (1962)
209. R. Graf, Angew. Chem. 80, 187 (1968)
210. R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963)
211. M. Hooper und W. N. Pitkethly, J. chem. Soc. (London), Perkin I 1972, 1607
212. H. J. Bestmann und O. Kraker, Chem. Ber. 96, 1899 (1963)
213. G. Kunz, geplante Dissertation, Universität Göttingen
214. D. N. Schigorin, N. S. Dokunichin und E. A. Gribowa, Zh. Fiz. Khim. 29, 867 (1955)
215. H. Meier, Dissertation, Universität Göttingen 1972
216. L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 937 (1972)
217. Ch. Reichert, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, chem. Taschenbücher, Band 4, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1969)
218. J. Armand, S. Deswarte, J. Pinson und H. Zamarlik, Bull. Soc. chim. France 1971, 671

219. H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters (London) 1972, 4491
220. H. E. Hallam, Spectrochim.Acta 25 A, 1785 (1969)
221. H. E. Hallam, Ch. M. Jones, Spectrochim. Acta 25 A, 1791 (1969)
222. L. J. Bellamy und R. L. Williams, Spectrochim. Acta 9, 341 (1957)
223. D. C. Prevorsek, J. physic. Chem. 66, 769 (1962)
224. D. C. Prevorsek, Bull. Soc. chim. France 1958, 788
225. R. A. Cummins und A. G. Moritz, Austral. J. Chem. 18, 1107 (1965)
226. A. G. Moritz, Spectrchim. Acta 20, 1555 (1964)
227. U. Sieveking, Dissertation,Universität Göttingen 1969 und Vorbereitung zu einer Veröffentlichung
228. W. Metlesics, T. Anton, M. Chaykowsky, V. Toome und L. H. Sternbach, J. org. Chemistry 33, 2874 (1968)
229. A. P. Bindra und J. A. Elix, Tetrahedron 25, 5465 (1969)
230. G. Schwenker und. H. Roßwag, Tetrahedron Letters (London) 1968, 2691
231. R. Kreher und J. Seubert, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3015
232. R. I. Fryer, J. V. Earley und L. H. Sternbach, J. org. Chemistry 34, 649 (1969)
233. E. Carstensen-Oeser, Chem. Ber. 104, 3108 (1971)
234. A. Zweig und J. E. Lehnsen. J. Amer. chem. Soc. 87, 2647 (1965)
235. L. Goodman und R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. 87, 4385 (1965)
236. R. W. Taft und J. W. Rakshys, jr, J. Amer. chem. Soc. 87, 4387 (1965)
237. M. C. Caserio, R. E. Pratt und R. J. Holland, J. Amer. chem. Soc. 88, 5747 (1966)
238. J. Sandström, Acta chem. scand. 16, 1616 (1962)
239. B. Person und J. Sandström, Acta chem scand. 18, 1052 (1967)
240. U. Berg und J. Sandström, Acta chem. scand. 20, 698 (1966)

241. B. Ellis und P. J. F. Griffith, Spectrochim. Acta 22, 2005 (1966)
242. T. Mizoguchi und Y. Iwamura, J. org. Chemistry 35, 1591 (1970)
243. I. F. Shchelkovskaya und A. A. Avetisyan, Doklady Chem. 157, 734 (1965)
244. I. F. Pirrie, F. W. Hickmott und B. J. Hopkins, J. chem. Soc. (London) (B) 1971, 351
245. R. A. Abramovitch und A. M. Marko, Canad. J. Chem. 38, 131 (1960)
246. B. M. Lynch und H. J. M. Don, Tetrahedron Letters (London) 1966, 2627

Lebenslauf

Am 2. Februar 1937 wurde ich, Eike Wille, als zweites Kind des Studienrates Walter Wille und seiner Ehefrau Annette Wille, geb. Peinhardt, in Bitterfeld geboren.
Die erste Einschulung erfolgte im Herbst 1943 in Merseburg, wo mein Vater am dortigen Gymnasium tätig war. Häufige Dienstversetzungen des Vaters bedingten meinen Schulwechsel nach Helbra (bei Eisleben) und Weferlingen (Öbisfelde). Einen längeren, zusammenhängenden Schulunterricht genoß ich von 1947 bis 1951 in Helbra; daran schloß sich ein einjähriger Oberschulbesuch in Eisleben an.
1952 siedelte meine Familie in die Bundesrepublik nach Fallingbostel über. Von dort aus besuchte ich das Gymnasium in Walsrode und legte hier im Jahre 1958 die Reifeprüfung ab. Mit dem Sommersemester des selben Jahres begann ich das Chemiestudium an der Georg-August-Universität Göttingen. Nach bestandenem Vordiplom in Chemie schrieb ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Lüttke meine Diplom-Arbeit "Die Strukturverwandten des Indigo" und bestand die Diplom-Prüfung für Chemie im Juli 1966. Seither bin ich mit Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt gewesen.
Seit Januar 1971 bin ich mit der Lehrerin Petra Wille, geb. Jordan, verheiratet.

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. W. Lüttke, Dr. H. Brockmann, Dr. U. Schöllkopf, Dr. G. Spiteller, Dr. O. Glemser, Dr. W. Jost, Dr. H. G. Wagner, Dr. W. Bingel, Dr. H. G. Schlegel und Dr. N. Pfennig.
Mein Dank gilt ferner Herrn Professor Dr. G. Spiteller für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. O. Pfundt und Herrn M. Beller für die Ausführung der Analysen und Frau T. Beller, Frl. Pietzsch und Herrn Leonhardt für die Aufnahme der NMR-Spektren.